

Mikrostrukturaufklärung von synthetischen Polymeren durch MALDI-TOF-MS mit integrierter Hochenergie-Fragmentierungszelle (HE-CID)

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Julia Katharina Beer
aus Wittlich

Referent:

Prof. Dr. M. Rehahn

Korreferent:

Prof. Dr. M. Biesalski


Tag der Einreichung:

27. Oktober 2015

Tag der mündlichen Prüfung:

14. Dezember 2015

Darmstadt 2016
D17



Dans la vie, rien n'est à craindre, tout est à comprendre.
MARIE SKŁODOWSKA CURIE

Danksagung

Prof. Dr. Matthias Rehahn danke ich an dieser Stelle für die Möglichkeit die vorliegende Dissertation in der Gruppe Polymeranalytik des Fraunhofer-Instituts für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit LBF anzufertigen.

Ganz besonders bedanke ich mich auch bei Dr. Wolfgang Radke für das interessante Thema sowie die großartige Unterstützung und kritische Korrektur während der gesamten Zeit meiner Promotion, selbst über Stadtgrenzen hinaus. Auch die vielen hilfreichen Ideen und Hinweise, die mir bei dieser Arbeit sehr geholfen haben, sollen an dieser Stelle nicht vergessen werden.

Karsten Rode danke ich für die Einführung in die verwendete Methodik, die stete Hilfsbereitschaft bei Problemen mit dem Instrument und die Diskussionen, die mir oft geholfen haben, Ergebnisse besser zu verstehen.

Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei Mirjam Weis für die Synthese der Polylactid-Proben und bei Dr. Markus Gallei und Marion Trautmann für die der Polystyrol-Proben. Helena Maier danke ich besonders für die Unterstützung bei den GPC-Messungen.

Zum Spaß an der Arbeit haben auch alle Mitarbeiter der Gruppen Polymeranalytik, Materialanalytik, Hochleistungspolymere, Reaktive Systeme, Strukturaufklärung und Additivierung des Bereichs Kunststoffe des Fraunhofer LBF ihren Teil beigetragen. Ich bin dankbar, euch kennengelernt zu haben und für die vielen schönen Stunden, die wir zusammen verbracht haben.

Auch meine Familie möchte ich hier nicht vergessen. Sie hat mich während meines Studiums immer unterstützt und die steten Nachfragen und das Verständnis während des Erstellens dieser Arbeit haben mir ebenso geholfen wie die gute Laune, die sie mir an schlechten Tagen zurückgebracht hat.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	3
Abkürzungsverzeichnis	5
1. Motivation	7
2. Kenntnisstand	9
2.1. Matrixunterstützte Laserdesorption/-ionisation - Flugzeitmassenspektrometrie	9
2.1.1. Matrixunterstützte Laserdesorption und -ionisation	9
2.1.2. Flugzeitmassenspektrometrie	11
2.1.3. Detektion	14
2.1.4. Kollisionszelle und Stoßtheorie	15
2.2. Polymere	19
2.2.1. Polylactide	19
2.2.2. Polystyrole	22
2.2.3. Polybutylmethacrylate	24
2.2.4. Polybutadiene	26
2.2.5. Polyisoprene	30
3. Ergebnisse und Diskussion	31
3.1. Ermittlung geeigneter Parameter zur Fragmentierung	31
3.1.1. Einfluss des Stoßgases	31
3.1.2. Einfluss des Salzes	50
3.1.3. Fazit	56
3.2. Einfluss der Endgruppe auf die Fragmentierung	57
3.2.1. Polylactide	57
3.2.2. Polystyrole	74
3.2.3. Fazit	86
3.3. Einfluss isomerer Monomerstrukturen und –konnektivitäten	87
3.3.1. Polybutylmethacrylate	87
3.3.2. Polybutadiene	92
3.3.3. Polyisoprene	98

3.3.4.	Polylactide (D/L vs. L)	104
3.3.5.	Fazit	108
4.	Zusammenfassung	110
5.	Experimentelles	115
5.1.	Ursprung der verwendeten Polymere	115
5.2.	Polylactid-Abbau	115
5.2.1.	PLA-Abbau mit isomeren Pentanolen und Octanolen	115
5.2.2.	PLA-Abbau mit Methanol	116
5.2.3.	Gelpermeationschromatographie	117
5.3.	MALDI-CID	118
5.3.1.	Probenvorbereitung	118
5.3.2.	Ermittlung geeigneter Parameter zur Fragmentierung	119
5.3.3.	Fragmentierung	119
6.	Anhang	120
6.1.	Zusätzliche Materialien	120
6.2.	Literaturverzeichnis	126

Abkürzungsverzeichnis

A	Signalfläche
AS	Acrylsäure
BMA	Butylmethacrylat
CID	<i>Collision Induced Dissociation</i>
E_{Diss}	Dissoziationsenergie
ESI	Elektrosprayionisation
$\Delta_f H_{298}^\circ$	Bildungsenthalpie
GPC	Gelpermeationschromatographie
h	Plancksches Wirkungsquantum, $6,62606957 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$
HE	Hochenergie, <i>High Energy</i>
HE-CID	Hochenergiekollisionsexperimente, <i>High Energy-Collision Induced Dissociation</i>
HSAB	Prinzip der harten und weichen Säuren und Basen, <i>principle of Hard and Soft Acids and Bases</i>
I	Signalintensität
k_B	Boltzmann-Konstante, $1,3806488 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
LA	Milchsäure, <i>Lactic Acid</i>
LE	niedrige Energie, <i>Low Energy</i>
LE-CID	Niederenergiekollisionsexperimente, <i>Low Energy-Collision Induced Dissociation</i>
LP	Laserpower
M	Mutterion, auch: Molmasse
m	Masse
MALDI	Matrixunterstützte Laserdesorption/-ionisation, <i>Matrix Assisted Laser Desorption /Ionisation</i>
MIB	Methyl-iso-butanoat, iso-Buttersäuremethylester
M_n	Zahlenmittleres Molekulargewicht
MS	Massenspektrometrie
M_w	Gewichtsmittleres Molekulargewicht
m/z	Masse-zu-Ladungsverhältnis
nBu	n-Butyl
n	Anzahl der Wiederholungseinheiten
PB	Polybutadien
PB-1,2	1,2-verknüpftes Polybutadien
PB-1,4	1,4-verknüpftes Polybutadien

PBMA	Polybutylmethacrylat
PDLLA	Poly-DL-lactid
Ph	Phenyl
PI	Polyisopren
PI-1,4	1,4-verknüpftes Polyisopren
PI-3,4	3,4-verknüpftes Polyisopren
PLA	Polylactid, Polymilchsäure
PLLA	Poly-L-lactid
PS	Polystyrol
PS-4iPB	Polystyrol mit 4- <i>iso</i> -Propylbenzylendgruppe
PS-Neo	Polystyrol mit Neophylendgruppe
PnBMA	Poly-n-butylmethacrylat
PSD	<i>Post Source Decay</i>
PtBMA	Poly-t-butylmethacrylat
R	Universelle Gaskonstante, $8,3144621 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
RRKM	Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus-Modell
sBu	s-Butyl
tBu	t-Butyl
SNR	Signal-Rausch-Verhältnis, <i>Signal-to-Noise Ratio</i>
SPS	Schwerpunktsystem
TOF-MS	Flugzeit-Massenspektrometrie, <i>Time Of Flight-Mass Spectrometry</i>
U/min	Umdrehungen pro Minute
UV	Ultraviolett

1. Motivation

Massenspektrometrische Methoden entwickelten sich im 20. Jahrhundert zu einem der vielseitigsten Instrumente der chemischen Analytik und Strukturaufklärung. Die am weitesten verbreiteten Ionisationsmethoden zur Untersuchung organischer Moleküle, wie bspw. die Elektronenstoßionisation, eignen sich jedoch nur für flüchtige Analyten kleiner Massen. Für biologische Proben wie Proteine sind diese Ionisationsmethoden jedoch ebenso wenig geeignet wie für die Analyse synthetischer Polymere höherer Molmasse. Die massenspektrometrische Untersuchung dieser Moleküle wurde erst durch die Entwicklung der matrix-unterstützten Laserdesorption/-ionisation (MALDI, *matrix assisted laser desorption /ionization*) als schonendere Ionisierungstechnik von Tanaka sowie Karas und Hillenkamp in der zweiten Hälfte der 1980er Jahre aus der Laserdesorption/-ionisation möglich.^{1, 2} Bei der MALDI wird der Analyt mittels Laserbestrahlung in die Gasphase überführt. Heute gehört die MALDI-Massenspektrometrie zu den wichtigsten Methoden der Analyse synthetischer Polymere, da sie Auskunft über Molekülmassen und Endgruppen des Polymers geben kann. Auch zur Verfolgung von Reaktionsverläufen oder zur Untersuchung der Zusammensetzung von Copolymeren kann sie Verwendung finden. Zusammenstellungen der Arbeiten über die Analyse synthetischer Polymere wurden u. a. von Nielen, Hanton, Peacock, Montaudo, Okamoto, Gründling und Weidner verfasst.³⁻⁹ Der Bereich der Oligomerauflösung, d.h. der Bereich, in dem die einzelnen Oligomere der Molmassenverteilung voneinander unterschieden werden können, kann bis hinauf zu $7 \cdot 10^4$ Da reichen. Darüber hinaus können noch deutlich größere Moleküle mit Molmassen bis zu 10^6 Da detektiert werden.⁶

Wie bei allen Massenspektrometern wird auch in einem MALDI-Spektrum das Masse-zu-Ladungsverhältnis einer Analytspezies erhalten. Hieraus kann bei bekannter Ladung eine mögliche Summenformel oder Struktur abgeleitet werden. Die leichter zugängliche Summenformel enthält dabei jedoch keine Aussage über die tatsächliche Struktur des Analytions, da eine Unterscheidung isomerer Strukturen nicht möglich ist. Auch können Atomgruppen gleicher Masse unterschiedliche Elemente enthalten, z.B. Amino- und Hydroxylfunktionen. In diesen Fällen kann der Einsatz geeigneter Fragmentierungstechniken zur Strukturaufklärung beitragen. Diese Untersuchungen werden als MS/MS- oder tandemmassenspektrometrische Experimente bezeichnet. Molekülionen erzeugen bei der Fragmentierung ein spezifisches Zerfallsmuster, das Aufschluss über die genaue Struktur des Ions geben kann.

In der Strukturaufklärung von Biopolymeren hat die Tandemmassenspektrometrie ein breites Anwendungsgebiet, u. a. zur Sequenzanalyse von Oligosacchariden und Proteinen, gefunden.¹⁰ Die Anwendung dieser Technik zur Charakterisierung synthetischer Polymere steht

jedoch noch am Anfang, da das Verständnis ihrer Fragmentierungswege noch immer unvollständig ist. Der Grund hierfür ist, dass noch kein umfassendes Verständnis über den Einfluss der experimentellen Parameter, die großen Einfluss auf das Fragmentierungsverhalten haben, besonders über die Kollisionsenergien, vorliegt. Jedoch haben u. a. Wesdemiotis und Altuntaş einen Überblick über bekannte Fragmentierungswege synthetischer Polymere bzw. über wichtige Arbeiten über die Fragmentierung synthetischer Polymere verfasst.^{11, 12}

Als Beitrag zur weiteren Nutzung der Tandemmassenspektrometrie zur Charakterisierung synthetischer Polymere beschäftigt sich die vorliegende Arbeit daher vor allem mit dem Einfluss der Isomerie, wobei der erste Teil der Arbeit der Identifizierung geeigneter Fragmentierungsbedingungen gewidmet ist, da sich in der Literatur hierzu unterschiedliche Angaben für das verwendete Instrument AXIMA TOF² (Shimadzu Biotech, Manchester, UK) finden.^{13, 14} Anschließend wird der Einfluss isomerer Endgruppen auf die Fragmentierung untersucht, bevor die Arbeit sich dem unterschiedlichen Fragmentierungsverhalten von Polymeren mit isomeren und schließlich enantiomeren Monomereinheiten zuwendet.

2. Kenntnisstand

2.1. Matrixunterstützte Laserdesorption/-ionisation - Flugzeitmassenspektrometrie

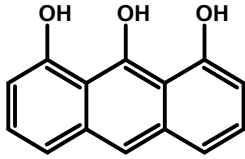
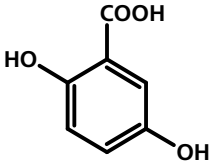
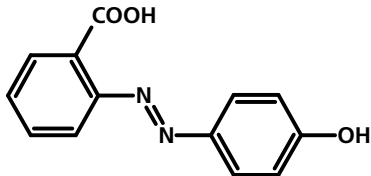
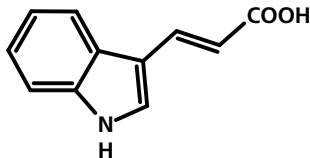
2.1.1. Matrixunterstützte Laserdesorption und -ionisation

Die matrixunterstützte Laserdesorption und -ionisation (MALDI, *matrix-assisted laser desorption/ionisation*) ermöglicht für Moleküle hoher Molmasse die vergleichsweise schonende Desorption in die Gasphase mit anschließender Ionisation, ohne dass die Makromoleküle deutliche Fragmentierungen erfahren. Nach Untersuchungen an Molekülen niedriger Masse beschrieben 1987 Karas und Hillenkamp den Einsatz UV-aktiver Substanzen als Matrix für die schonende Ionisation thermisch labiler Biomoleküle.^{2, 15} Etwa zur gleichen Zeit berichtete Tanaka über seine Beobachtungen der Laserionisation von hochmolekularen Proben sowohl biologischen als auch synthetischen Ursprungs.¹ Statt niedermolekularer UV-aktiver Substanzen verwendete Tanaka Glycerol als eine flüssige Matrix, in der hochfeines Cobaltpulver dispergiert wurde.¹ Schon bald darauf wurde über die Untersuchung synthetischer Polymere mit der von Karas und Hillenkamp beschriebenen Methode berichtet.¹⁶ Einige häufig verwendete Matrices in der MALDI-TOF-MS synthetischer Polymere sind in Tabelle 2 gezeigt.^{3, 7, 17}

Der genaue Vorgang der Desorption und der Entstehung der Primärionen in der MALDI ist noch immer nicht abschließend geklärt. Im Allgemeinen wird von einem zweistufigen Prozess ausgegangen, bei dem die während der Ablation gebildeten Primärionen in der expandierenden Wolke weiter reagieren, bis ein lokales thermisches Gleichgewicht erreicht wird.¹⁸ Die Sekundärreaktionen in der expandierenden Wolke aus Primärionen und Neutralteilchen können gut als anschließend stattfindende Charge-Transfer-Reaktionen zwischen ionischen und neutralen Spezies in der Gasphase beschrieben werden.¹⁸ Für die Bildung der Primärionen, bei denen es sich zumeist um Matrixspezies handelt, gibt es zwei wichtige Modelle.^{19, 20} Das „Lucky Survivors“-Modell geht davon aus, dass bereits im festen Zustand Ionen vorgeformt in der Matrix vorliegen.^{19, 21} Im Gegensatz dazu basiert das Modell der Photoionisation auf der Kombination mobiler Matrixexcitonen, so dass durch Addition der Energie mehrerer Photonen eine Ionisation eines Matrixmoleküls erfolgt.^{18, 22}

Molekülionen in der MALDI werden meist durch Adduktbildung mit Protonen oder Metallkationen erhalten. Während erstere meist der verwendeten Matrix, z.B. DHB, entstammen, werden die Metallkationen während der Probenpräparation als Salze zugegeben. Protonenaddukte werden bei der Charakterisierung von Bio- und stickstoffhaltigen Polymeren bevorzugt.¹¹ Während für sauerstoffhaltige Polymere, bspw. Polyester und -ether, Alkalisalze besser

Tabelle 1. Einige häufig eingesetzte Matrices in der UV-MALDI synthetischer Polymere.

Matrix	Struktur
1,8-Dihydroxy-9(10H)-anthracenon Dithranol	
2,5-Dihydroxybenzoesäure DHB	
2-(4-Hydroxyphenylazo)-benzoesäure HABA	
Indolacrylsäure IAA	

geeignet sind, finden bei ungesättigten und aromatischen Systemen wie Polybutadien oder Polystyrol Übergangsmetallsalze ihren Einsatz.²³⁻²⁵

Es gibt mehrere Möglichkeiten, Analyt, Salz und Matrix auf den Probenträger aufzubringen. Die „Dried Droplet“-Methode (Abbildung 1, links) ist aufgrund ihrer Einfachheit die am häufigsten angewendete Probenvorbereitung. Probe, Matrix und Salz werden hierbei in geeigneten, möglichst den gleichen, Lösungsmitteln gelöst. Anschließend werden diese Lösungen in geeigneten Volumenverhältnissen gemischt und wenige Tropfen dieser Mischung

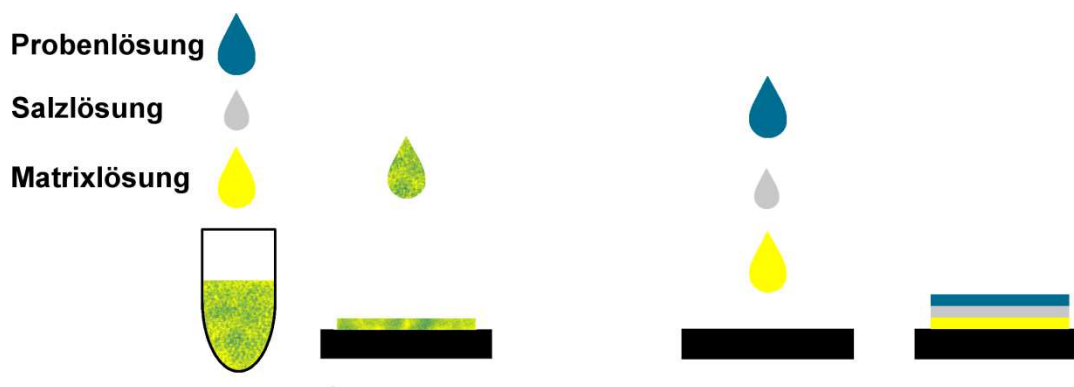


Abbildung 1. Vergleich der Probenaufbringung nach der „Dried Droplet“- (links) und der „Layer Deposit“-Methode (rechts).

auf einen Probenträger aufgetragen. Die Verhältnisse von Analyt, Matrix und Salz sind abhängig von der Natur des Polymers und dessen Molekulargewicht und müssen dementsprechend optimiert werden.

Eine Alternative zur „Dried Droplet“-Methode stellt die „Layer Deposit“-Methode dar. Hierbei werden die Lösungen der Matrix, des Salzes und des Analyten nacheinander auf den Probenträger aufgebracht (Abbildung 1, rechts), nachdem die jeweils zuvor aufgetragene Schicht getrocknet ist.

Beide Methoden weisen Inhomogenitäten in der getrockneten festen Phase auf. Diese resultieren aus Unterschieden in der Cokristallisation der Matrix, des Analyten und des zugesetzten Salzes. Im Fall der „Dried Droplet“-Methode ist dies stärker ausgeprägt als bei Verwendung der „Layer Deposit“-Methode, da sich in ersterem Fall die einzelnen Substanzen im Verlauf der Kristallisation wieder entmischen können. Die verschiedenen Schichten der „Layer Deposit“-Methode müssen jedoch nicht vermischt sein, da die Ablation der Matrixschicht auch die anderen aufgetragenen Schichten in die Gasphase überführen kann. Jedoch können auch hier die Eigenschaften der verschiedenen Schichten zu Unterschieden in der Kristallisation und damit zu räumlichen Inhomogenitäten führen. Diese Inhomogenitäten führen zu wechselnden Ionenintensitäten aufgrund unterschiedlicher Analytgehalte und Unterschieden in der Ionisationseffizienz bei gleichbleibenden instrumentellen Parametern.

Verbesserungen der Homogenität der präparierten Schichten lassen sich durch den Einsatz anderer Techniken, bspw. lösemittelfreier Probenvorbereitungen durch Vermahlen eines Matrix-Analyt-Salzgemischs²⁶ oder den Einsatz geeigneter ionischer Flüssigkeiten als Matrices²⁷ erzielen.

2.1.2. Flugzeitmassenspektrometrie

Ein Flugzeitmassenspektrometer (TOF-MS, *time of flight-mass spectrometry*) wurde erstmals 1946 vorgestellt und schon wenig später weiterentwickelt.²⁸⁻³⁰ Ionen werden hierbei mit einem kurzen Puls durch ein festgesetztes Potential beschleunigt und treten dann in ein feldfreies Flugrohr ein.³⁰ Dies hat zur Folge, dass alle in das Flugrohr eintretenden Ionen die gleiche kinetische Energie pro Ladung aufweisen. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeiten von der Masse und der Ladung der Ionen sind gemäß Gl. (1) gegeben.²⁹

$$v = \sqrt{\frac{2E}{m}} = \sqrt{\frac{2zU}{m}} \quad (1)$$

- v Geschwindigkeit des Ions
- E Kinetische Energie des Ions
- m Masse des Ions
- z Ladungszahl des Ions
- U Angelegtes Potential

Die Separation der Ionen nach ihrer Masse erfolgt in einem solchen Flugzeitmassenspektrometer in einer feldfreien Flugröhre nach Gl. (2) aufgrund ihrer massenabhängigen Flugzeit.³¹

$$t = \frac{L}{v} = L \sqrt{\frac{m}{2zU}} \quad (2)$$

- t Flugzeit des Ions
- L Länge des Flugrohrs
- v Geschwindigkeit des Ions
- m Masse des Ions
- z Ladung des Ions
- U Beschleunigungsspannung

Da in der TOF-MS die Ionen nacheinander den Detektor erreichen, muss dafür Sorge getragen werden, dass alle Ionen eines Pakets detektiert wurden, bevor die Ionen des nächsten Pulses eintreffen. Daher bietet sich die Kombination mit gepulsten Ionenquellen wie z.B. der MALDI an. Alternativ dazu können jedoch auch kontinuierliche Ionenquellen eingesetzt werden, aus deren Ionenstrahl entsprechende Ionenpakete orthogonal zur ursprünglichen Flugrichtung in ein TOF beschleunigt werden können.³²

Wenn sich nach der Desorption und Ionisation alle Ionen in einer Ebene parallel zu den Beschleunigungselektroden befänden und die gleiche Geschwindigkeit in Richtung der Elektroden aufwiesen, so erführen sie alle das gleiche Potential und hätten in Richtung des Detektors bei gleicher Masse alle die gleiche Geschwindigkeit, wodurch alle Ionen gleichen Masse-zu-Ladungsverhältnisses (m/z) zu einem einzigen, wohl definierten Zeitpunkt am Detektor ankämen.³³ Entstammen die Ionen jedoch einem Ablationsvorgang, so unterscheiden sie sich in Bezug auf Position und Geschwindigkeit bezüglich der Elektroden. Da die Ionen so nicht das genau gleiche Potential erfahren und somit bei Erreichen der feldfreien Driftstrecke

nicht die gleiche kinetische Energie aufweisen, führt dies auch bei Ionen gleichen m/z zu Unterschieden in den Geschwindigkeiten und damit zu einer Verteilung der Flugzeiten. Da Ionen gleichen m/z daher zu leicht unterschiedlichen Zeiten den Detektor erreichen, nimmt die Massenauflösung durch die Verteilungen der Startpositionen und –energien im Beschleunigungsfeld ab. Um die Auflösung zu verbessern und die Effekte der unterschiedlichen Startpositionen und -energien zu verringern, kann der eigentlichen Beschleunigungselektrode eine zusätzliche Elektrode vorgeschaltet werden, deren Potential die schnelleren Ionen abbremst und so eine Fokussierung der Ionen in einem kleineren Raumsegment ermöglicht, bevor diese Elektrode abgeschaltet und die Beschleunigungsspannung angelegt wird.³⁴ Durch diese verzögerte Extraktion („delayed extraction“, „pulsed extraction“) werden die Ionenpakete gleichen Masse-zu-Ladungsverhältnisses fokussiert und die Auflösung kann deutlich verbessert werden.

Die Energieverteilung der Moleküle gleichen m/z kann durch den Einsatz eines Reflektrons weiter kompensiert werden.³⁵ Dieses besteht aus Ringelectroden, die ein elektrisches Gegenfeld aufbauen, dass die Ionen auf einer Kurvenflugbahn „reflektiert“. Ionen gleichen m/z aber höherer Geschwindigkeit besitzen eine höhere kinetische Energie und dringen damit weiter in das bremsende Gegenfeld des Reflektrons ein. Durch die Verlängerung der Flugstrecke und damit der Flugzeit der schnelleren Ionen treffen diese bei richtiger Wahl der Entfernung des Detektors vom Reflektrom gleichzeitig mit den langsameren Ionen des gleichen m/z ein. Dies erhöht die Auflösung des TOF-MS deutlich.^{31, 35}

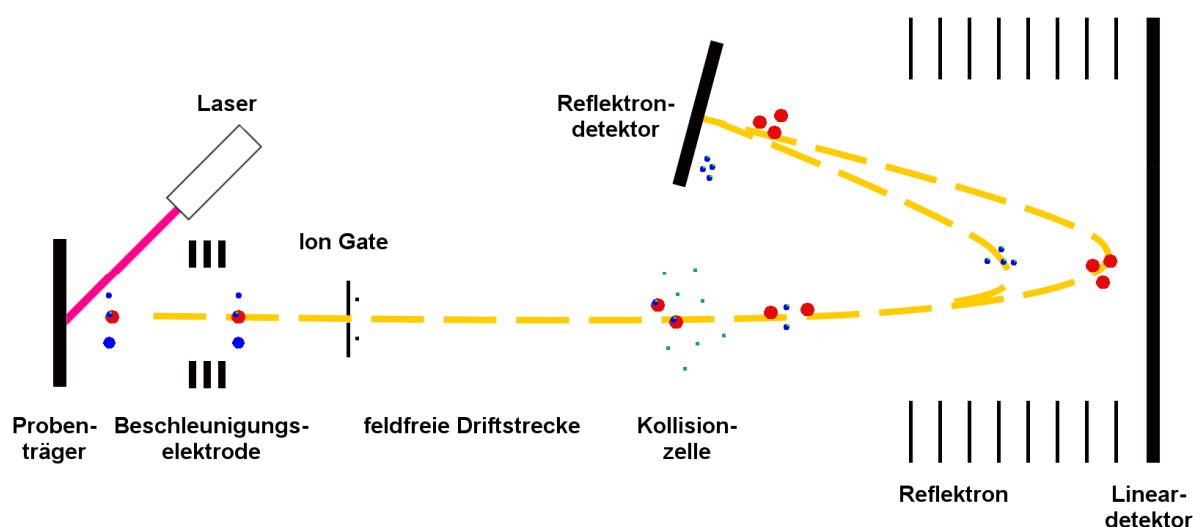


Abbildung 2. Funktionsschema eines MALDI-TOF/TOF-MS mit aktivierter Kollisionszelle und Reflektrom.

Der prinzipielle Aufbau eines MALDI-TOF/TOF-MS mit einem Reflektrom ist in Abbildung 2 anhand des Funktionsschemas des verwendeten AXIMA-TOF² (Shimadzu Biotech) gezeigt. In

TOF/TOF-Experimenten werden die in der Kollisionszelle erzeugten Fragmentionen anhand ihrer kinetischen Energie, die proportional ihrer Masse ist, separiert. Der Spannungsverlauf des Reflektrons in diesem Instrument kann als Kreisbogen beschrieben werden und wurde gezielt für die Ionenfokussierung in Tandem-MS-Experimenten entwickelt.^{35, 36}

2.1.3. Detektion

Um die Ionen nach Durchlaufen des Masseanalysators zu detektieren, finden oft Sekundärelektronenvervielfacher mit diskreten Dynoden (Abbildung 3a) Verwendung.

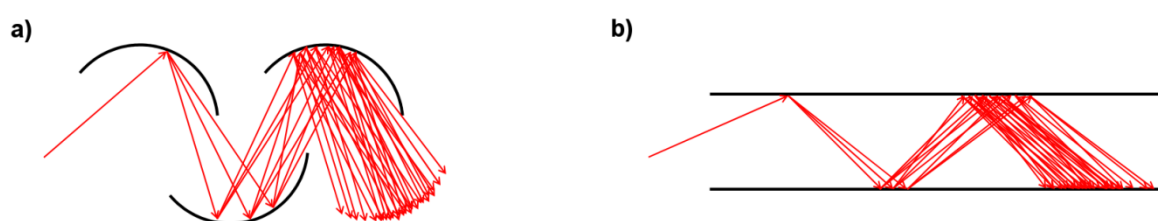


Abbildung 3. Funktionsweise eines Elektronenvervielfachers a) mit diskreten Dynoden und b) mit einer kontinuierlichen Dynode.

Das am Detektor ankommende Ion schlägt dabei Elektronen aus der Kathode des Elektronenvervielfachers heraus, die durch die anliegende Spannung zur nächsten Dynode, die auf einem höheren Potential liegt, beschleunigt werden.³⁷ Dort schlagen die Elektronen der ersten Generation jeweils wieder mehrere Elektronen aus der Oberfläche heraus. Nach dem dieser Vorgang mehrmals wiederholt wurde, trifft der nun deutlich verstärkte Puls auf die Anode des Elektronenvervielfachers, so dass bereits bei wenigen Ionen ein Signal aufgezeichnet werden kann.

Nach dem gleichen Prinzip arbeiten auch Elektronenvervielfacher mit kontinuierlicher Dynode (Abbildung 3b), z.B. Kanalsekundärelektronenvervielfacher.³⁸ Das Material der Dynode weist einen hohen elektrischen Widerstand auf, so dass bei Anlegen einer Spannung ein deutliches Potentialgefälle entsteht. Durch Kombination vieler dieser Kanäle in einer zweidimensionalen Matrix wird eine Mikrokanalplatte erhalten, deren räumliche Auflösung auch für Imaginguntersuchungen genutzt werden kann.^{39, 40}

2.1.4. Kollisionszelle und Stoßtheorie

Die aus der MALDI-TOF-MS erhaltenen Informationen geben zwar Auskunft über die Masse bzw. das m/z der Analyten und ermöglichen damit i.A. die Bestimmung einer Summenformel, jedoch sind aus den aufgenommenen Spektren keine weiteren Informationen über die Struktur des Analyten zu erhalten. So kann bspw. nicht zwischen unterschiedlichen isomeren Endgruppen oder Monomereinheiten unterschieden werden. Diese Informationen können jedoch u.U. durch Fragmentierungsexperimente erhalten werden.

Für die Durchführung von Tandem-MS- oder TOF/TOF-Experimenten, die meist vor allem die Fragmente von Mutterionen bestimmter Masse berücksichtigen, ist die Verwendung einer Kollisionszelle mit vorgeschaltetem Massenfilter hilfreich. Eine solche Kollisionszelle ist, ebenso wie ein Ion Gate, im verwendeten AXIMA-TOF² verbaut.⁴¹ Das Ion Gate in Bradbury-Nielsen-Geometrie (Abbildung 4) besteht aus zwei Gittern, an denen eine Spannung anliegt, die so geschaltet werden kann, dass nur Ionen eines kleinen Massenbereichs den Filter ohne Ablenkung und darauf folgende Neutralisierung passieren können.^{42, 43}

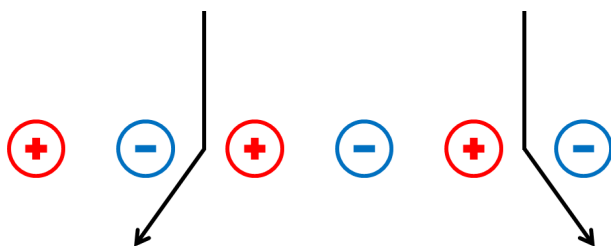


Abbildung 4. Schematischer Aufbau eines Bradbury-Nielsen-Ion Gates.

In der dem Gitter nachgeschalteten Kollisionszelle können die Analytionen mit Hilfe eines Stoßgases fragmentiert werden. Meist handelt es sich hierbei um Helium oder Argon, besonders in Hochenergiekollisionsexperimenten (HE-CID, *high energy-collision induced dissociation*), wie sie in der TOF/TOF-MS vorliegen.⁴⁴ Die in Hochenergie-CID-Experimenten erhaltenen Fragmentspektren können sich deutlich von denen bei niedrigerer Kollisionsenergie unterscheiden und somit weitere Informationen über die Struktur des Analyten verfügbar machen.¹⁴ In HE-CID-Experimenten werden die Bedingungen in der Kollisionszelle normalerweise so gewählt, dass nur ein Stoßereignis, meist mit homolytischem Bindungsbruch, pro Analytion stattfindet, während die Fragmentierungsenergie in Niederenergie-Experimenten aus der Akkumulation zusätzlicher innerer Energie durch mehrere Stöße stammt, die schließlich zu einem Bindungsbruch, oft als Folge von Umlagerungen, führt.⁴⁴

In der Analyse synthetischer Polymere wurden Kollisionsexperimente zur Untersuchung der Endgruppen bei hohen (HE-CID)⁴⁵ bzw. niedrigeren Stoßenergien (LE-CID, *low energy-collision induced dissociation*)^{46, 47} sowie zur Bestimmung von Anzahl und Länge der einzelnen Polymerblöcke in Blockcopolymeren unter HE-CID-^{48, 49} und LE-CID-Bedingungen⁵⁰ angewandt. Auch die Unterscheidbarkeit zyklischer und linearer Oligomere anhand ihrer Fragmente wurde mittels CID unter HE⁵¹- bzw. LE-Bedingungen⁵² untersucht.

Damit das Polymerion fragmentiert, muss eine Mindestenergie E_0 in das Polymer eingebracht werden. Die RRKM-Theorie (Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus) erlaubt auf Basis der Mindestenergie E_0 und der inneren Energie E des angeregten Ions die Bestimmung der Reaktionskonstante $k(E)$ der Fragmentierung (Gl. (3)).^{44, 53} Die Anregung des Ions kann z.B. durch Bestrahlung oder Stoß geschehen.

$$k(E) = \frac{s}{h} \left[\frac{P^\ddagger(E - E_0)}{\rho_E} \right] \quad (3)$$

s Anzahl äquivalenter Reaktionswege

h Plancksches Wirkungsquantum, $6,62606957 \cdot 10^{-34}$ J·s

$P^\ddagger(E - E_0)$ Gesamtanzahl der Zustände aktivierter Komplexe zwischen den Energien 0 und $(E - E_0)$

ρ_E Zustandsdichte der Ionen bei der Energie E

Für die Erhöhung der inneren Energie des Polymerions ist die durch einen inelastischen Stoß auf das Molekül übertragene Energie q ausschlaggebend. Diese beschreibt die zusätzliche innere Energie des Moleküls, die zur Fragmentierung zur Verfügung steht, und wird im Stoß auf die beiden Stoßpartner übertragen. Die insgesamt übertragene Energie q ist hierbei ein statistischer Anteil der ursprünglichen kinetischen relativen Energie der Stoßpartner. Diese Energie q , die Endothermizität des Stoßes, kann nach Gl. (4) als Differenz der relativen kinetischen Energien der Stoßpartner im Schwerpunktsystem (SPS) vor und nach der Kollision beschrieben werden.

$$q = E_{\text{kin,vor}} - E_{\text{kin,nach}} \quad (4)$$

q Endothermizität des Stoßes, Zunahme der inneren Energie der Stoßpartner

$E_{\text{kin,vor}}$ Relative kinetische Energie der Stoßpartner vor dem Stoß

$E_{\text{kin,nach}}$ Relative kinetische Energie der Stoßpartner nach dem Stoß

Die maximal mögliche Erhöhung der inneren Energie der Stoßpartner ist demnach abhängig von den relativen kinetischen Energien der Stoßpartner, die am besten im Schwerpunktsystem betrachtet werden (Gl. (5)).⁴⁴ Im Schwerpunktsystem werden die Absolutimpulse und –geschwindigkeiten der Stoßpartner zugunsten der entsprechenden relativen Impulse und Geschwindigkeiten in Bezug auf den gemeinsamen Schwerpunkt betrachtet. Die im Stoß wirkende Energie E_{SPS} ist die kinetische Energie, die die Teilchen im Augenblick des Stoßes relativ zueinander aufweisen. Da die Molekülonen aufgrund der vorhergehenden Beschleunigung gegenüber den Gasteilchen eine höhere Geschwindigkeit in der Stoßzelle und damit im Augenblick des Stoßes aufweisen, kann die Geschwindigkeit der Gasteilchen vernachlässigt werden. Dies führt zu der vereinfachten Stoßenergie in Gl. (5), in der nur die kinetische Energie E_{Lab} des stoßenden Ions und die Massen der Stoßpartner enthalten sind.

$$E_{\text{SPS}} = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B} (v_A - v_B)^2 = \frac{m_B}{m_A + m_B} E_{\text{Lab}} \quad (5)$$

E_{SPS} Relative Stoßenergie im Schwerpunktsystem

m_A Masse des neutralen Stoßpartners

m_B Masse des stoßenden Mutterions

v_x Geschwindigkeit des Mutterions ($x=B$) oder des neutralen Stoßpartners ($x=A$)

E_{Lab} Kinetische Energie des stoßenden Mutterions

Wie in Gl. (5) zu sehen ist, hängt die maximal übertragbare Energie auch von der relativen Masse der Kollisionspartner ab. Die Differenz q der kinetischen Gesamtenergie vor und nach der Kollision wird in innere Energie der Stoßpartner überführt. Die Zunahme q der inneren Energie des Gesamtsystems erfolgt nach statistischen Gesichtspunkten, jedoch hängt die Verteilung dieser zusätzlichen inneren Energie auf die beiden Stoßpartner von weiteren Faktoren ab. Aufgrund der Größe und der höheren Freiheitsgrade der Molekülonen wird der Großteil dieser zusätzlichen inneren Energie auf das Mutterion und nicht auf das meist mono- (He, Ar) oder diatomare (N_2) Stoßgas übertragen, Höhere Werte für m_A bedeuten nach Gl. (5) jedoch auch, dass weniger Energie des Kollisionsprozesses für die Fragmentierung der entsprechenden Polymerionen zur Verfügung steht.⁵⁴

Die Zunahme der inneren Energie q nach einem inelastischen Stoß nach Gl. (5) hat auch einen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Fragmentierung. Nur bei einem ausreichend großen Energieeintrag kann die Fragmentierung zeitlich zwischen der Passage der Kollisionszelle und dem Erreichen des zweiten Masseanalysators, in diesem Fall des Reflektors und der

zweiten Flugröhre, stattfinden.⁴⁴ Ist der Energieeintrag jedoch durch die Wahl schwererer neutraler Stoßpartner zu groß, so können die angeregten Moleküle in sehr kurzer Zeit zu vielen kleinen Fragmenten zerfallen. Dies kann eine starke Streuung zur Folge haben, so dass der Ionenstrahl stark an Intensität verliert.⁵⁵

Die Stoßhäufigkeit der Ionen des in die Kollisionszelle einfallenden Ionenstrahls mit den sich darin befindlichen Gasteilchen kann nach Gl. (6) beschrieben werden, wobei auch hier wie in Gl. (5) angenommen wird, dass die Relativgeschwindigkeit \bar{c}_{AB} der Stoßpartner zueinander der Geschwindigkeit der Molekülonen entspricht.⁵⁶

$$Z_{AB} = \left(\frac{N_A}{V}\right) \left(\frac{N_B}{V}\right) (\pi d_{AB}^2 \bar{c}_{AB}) \quad (6)$$

Z_{AB}	Stoßhäufigkeit der Teilchen A (neutraler Stoßpartner) und B (Analyt) miteinander
N_A, N_B	Gesamtanzahl der Teilchen A (neutraler Stoßpartner) bzw. B (Analyt)
V	Volumen des Gefäßes
πd_{AB}^2	Stoßquerschnitt der Teilchen A (neutraler Stoßpartner) und B (Analyt)
\bar{c}_{AB}	Relativgeschwindigkeit der Teilchen A (neutraler Stoßpartner) und B (Analyt) zueinander

Unter Verwendung des idealen Gasgesetzes kann Gl. (6) in Gl. (7) überführt werden, in der die Abhängigkeit der Stoßhäufigkeit vom Druck des Stoßgases wiedergegeben ist.

$$Z_{AB} = \left(\frac{N_B}{V}\right) \left(\frac{p_A}{k_B T}\right) (\pi d_{AB}^2 \bar{c}_{AB}) \quad (7)$$

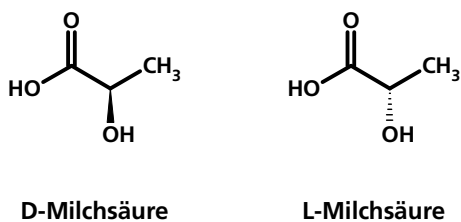
Z_{AB}	Stoßhäufigkeit der Teilchen A und B (Analyt) miteinander
N_B	Gesamtanzahl der Teilchen B (neutraler Stoßpartner)
V	Volumen des Gefäßes
p_A	Druck des Gases A (Analyt)
k_B	Boltzmann-Konstante, $1,3806488 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
T	Temperatur
πd_{AB}^2	Stoßquerschnitt der Teilchen A (neutraler Stoßpartner) und B (Analyt)
\bar{c}_{AB}	Relativgeschwindigkeit der Teilchen A (neutraler Stoßpartner) und B (Analyt) zueinander

Aus Gl. (7) lässt sich ableiten, dass die Stoßhäufigkeit zwischen Stoßgasteilchen und Molekülonen mit dem Druck p_A des Stoßgases zunimmt. Da damit jedoch auch die Wahrscheinlichkeit zunimmt, dass ein Polymerion mit mehreren Gasteilchen stößt und bei jedem dieser Stöße die im Kollisionsenergie statistisch zwischen kinetischer und innerer Energie der Stoßpartner verteilt wird, nimmt auch die Breite der Verteilung der kinetischen Energie der an Kollisionen beteiligten Polymerionen zu. Dies kann zu einer Verbreiterung der Fragmentensignale und damit zu einem schlechteren SNR mit steigendem Druck führen. Dem kann durch eine geschickte Positionierung der Kollisionszelle kurz vor dem Reflektron entgegen gewirkt werden.¹⁴

2.2. Polymere

2.2.1. Polylactide

Das Polymer der Milchsäure (2-Hydroxypropionsäure) wurde erstmals 1833 von Gay-Lussac und Pelouze beschrieben.⁵⁷ Das Monomer besitzt zwei Enantiomere, die D- und die L-Milchsäure (Schema 1) und wird hauptsächlich über Fermentierung verschiedener Hexosen (z.B. Glucose) oder Materialien, die in diese aufgespalten werden können (z.B. Stärke, Molke), unter Verwendung verschiedener Mikroorganismen gewonnen.⁵⁸ Durch die Wahl geeigneter Mikrobenstämme lässt sich das Enantiomerenverhältnis der gebildeten Milchsäure zugunsten des gewünschten Enantiomers zu verschieben.⁵⁹



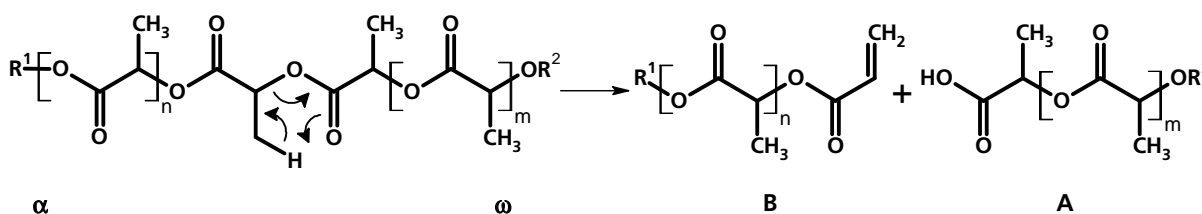
Schema 1. Stereoisomere der Milchsäure.

Das Polymer Polylactid (PLA) wird meist über eine Ringöffnungspolymerisation des Dilactids, des zyklischen Dimers der Milchsäure, gewonnen.⁵⁸ Alternativ kann PLA auch durch direkte Polykondensation der Milchsäure hergestellt werden, jedoch lassen sich auf diesem Weg im Allgemeinen keine hohen Molmassen erzielen.⁵⁹

Polylactide finden als Verpackungsmaterialien Verwendung, wobei die Bioabbaubarkeit des PLA gegenüber anderen häufig verwendeten Materialien wie Polystyrol einen Vorteil bietet.

Das Verhalten von PLA in MS-Fragmentierungsversuchen wurde von De Winter et al. in Elektrosprayionisierung (ESI)-MS/MS-Experimenten mit Blick sowohl auf den Mechanismus⁶⁰ der Fragmentierung als auch auf den Einfluss isomerer Endgruppen⁴⁷ auf die Fragmentenspektren untersucht.

Die Fragmentierung durch Kollisionen niedriger Energie erklärten De Winter et al. über einen sechsgliedrigen Übergangszustand (Schema 2).⁶⁰



Schema 2. Fragmentierung eines Polylactids (H-PLA-OH) unter Niedrigenergiebedingungen.

In einem ersten Schritt entstehen aus einer Kette zwei Fragmente, von denen eine neben der ursprünglichen Endgruppe am Carboxylende eine Acrylsäureeinheit trägt, während die andere eine freie Carboxylgruppe und die ursprüngliche Endgruppe am alkoholischen Ende der Mutterkette trägt. Aus den neu erzeugten Kettenenden kann dann durch wiederholte Reaktionen der gleichen Art Acrylsäure abgespalten werden, so dass der entsprechende Massenverlust von 72 Da keine Aussage über die Endgruppe am Carboxylende erlaubt.⁶⁰

Die hohen Energien, die in einem MALDI-TOF/TOF wie dem Shimadzu AXIMA TOF² bei den Kollisionen überwiegen, lassen jedoch homolytische Brüche und damit einen Radikalmechanismus der Fragmentierung, wie von Kopinke et al. beschrieben, erwarten (Schema 3).⁶¹

Kopinke et al. beschrieben den thermischen Abbau von PLA sowohl als radikalische Fragmentierung der Polylactidketten ausgehend von homolytischen Bindungsbrüchen am Estersauerstoff als auch über zyklische Übergangszustände wie De Winter et al.⁶¹ Im radikalischen Mechanismus führt der Bruch der Esterbindung zum α -Ende hin zu Alkyl- (B^*) und Carboxylradikalen (A^* , vgl. Schema 3), deren Kohlenstoffgerüst strukturell dem der in Schema 2 gezeigten Serien B und A gleichen. Das Alkylradikal kann anschließend unter Eliminierung von Methylketen ein Alkoxyradikal (Schema 3a) bilden oder durch Zyklisierung unter Bildung eines Dilactids zu einem um zwei Lactideinheiten verkürzten Alkylradikal (Schema 3c) reagieren. Das Alkoxyradikal kann unter Bildung eines Acylradikals Acetaldehyd abspalten (Schema 3b). Das zugleich mit dem Alkylradikal erhaltene Carboxylradikal kann unter Abspaltung von Kohlendioxid nach Schema 3d zu einem Alkylradikal in α -Stellung zum Estersauerstoff zerfallen, das anschließend unter Verlust von Acetaldehyd ein Acylradikal bildet.

Estersauerstoff (Schema 3e) als auch die Eliminierung von Methylketen zu einem Carboxylradikal (Schema 3f) als weitere Zerfallswege zur Verfügung.

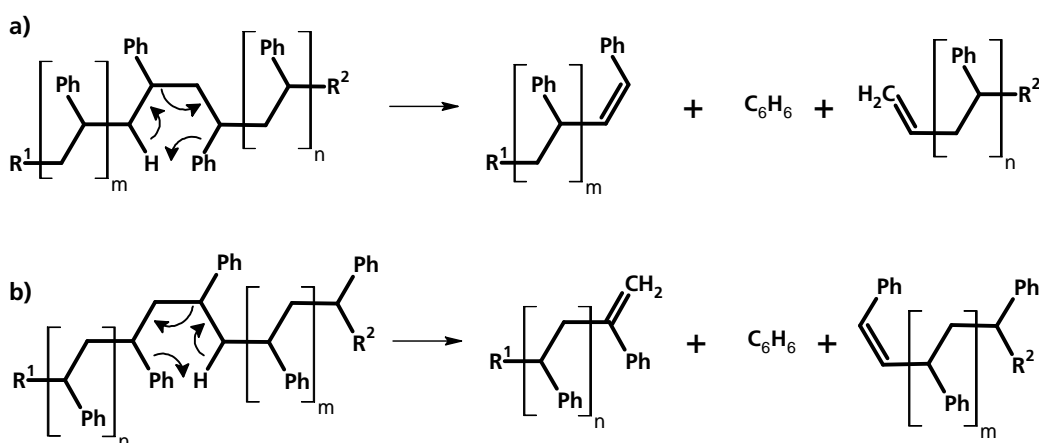
De Winter et al. untersuchten ebenso den Einfluss unterschiedlich substituierter Methylbenzylalkohole als Endgruppen auf das Fragmentierungsverhalten der PLA-Ketten und zeigten, dass sich besonders die Fragmente, die durch Verlust der Endgruppe entstehen, anhand ihrer relativen Signalintensität zum Mutterion unterscheiden.⁴⁷

2.2.2. Polystyrole

Die erstmals 1839 beschriebene Polymerisierung des Styrols erfolgt heute im industriellen Maßstab meist radikalisch. Die Anwendungen von Polystyrol sind vielfältig und reichen von Lebensmittelverpackungen bis zu hin zum Einsatz in Monitorgehäusen.⁶²

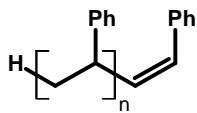
Jackson et al. postulierten aufgrund von niederenergetischen MALDI-CID-Untersuchungen die in Schema 4 gezeigten Fragmentierungswege.⁶³

Die gezeigten Reaktionen verlaufen beide über einen sechsgliedrigen Übergangszustand unter Verlust eines Benzolmoleküls, unterscheiden sich jedoch in der Position der gespaltenen Bindung. Die Spaltung der Kette erfolgt in Schema 4a relativ zur Position einer Phenylgruppe zum ω -Ende hin, während sie in Schema 4b zum α -Ende hin geschieht. Neben den Fragmenten der Kettenspaltungen, die jeweils eine Aussage über die Endgruppe ermöglichen, fanden Jackson et al. zudem interne Fragmente, die der in Schema 5 gezeigten Struktur entsprechen und durch zwei Wasserstoffumlagerungen in der Kette entstehen könnten.⁶³



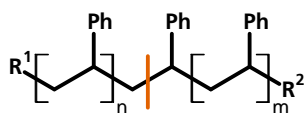
Schema 4. Fragmentierung von Polystyrol in Experimenten mit niedriger Kollisionsenergie.

Die Masse dieses Fragments ohne Berücksichtigung eines komplexierten Metallkations entspricht genau einem Vielfachen der Monomermasse.

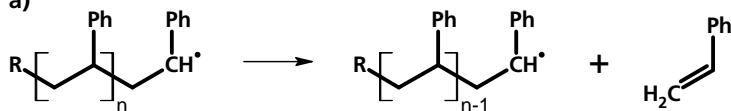


Schema 5. Internes Fragment des Polystyrols in CID-Experimenten.

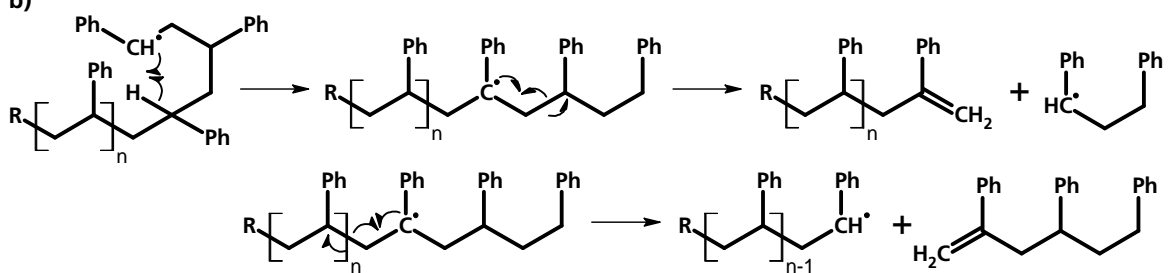
Über Hochenergiekollisionen und die daraus resultierenden Fragmente und Fragmentierungswege des Polystyrols (Schema 6) berichteten Gies et al. 2007.⁶⁴



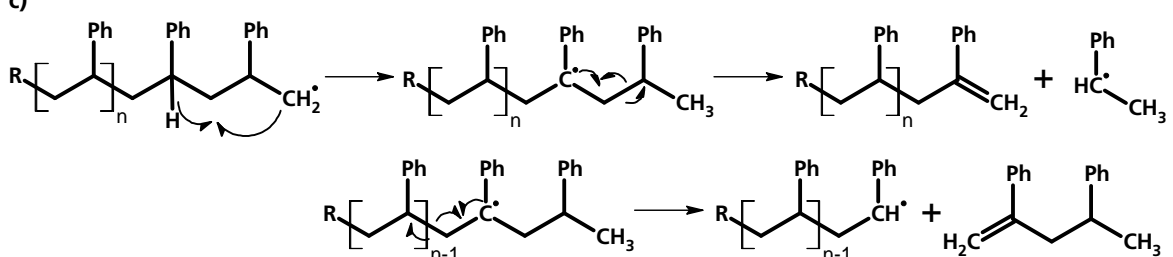
a)



b)



c)



Schema 6. Fragmentierung des Polystyrols in hochenergetischen CID-Experimenten: a) Monomerunziping, b) 1,5-Wasserstoffübertragung mit β -Spaltung, c) 1,4-Wasserstoffübertragung mit β -Spaltung.

Als erste Möglichkeit der Fragmentierung ist das Monomerunziping (Schema 6a) zu erwähnen, bei dem aus einem Kettenfragment wiederholt die Monomereinheit Styrol abgespalten wird. Allerdings sind die Fragmentionen des Styrolradikalkations (104 Da) und des Silberaddukts des Styrols (211 Da) vermutlich auf mehrfache Kettenbrüche und auf unvollständiges Unziping des Kettenfragments zurückzuführen, da diese Signale ansonsten das Spektrum deutlich stärker dominieren sollten. Auch andere niedermolekulare Fragmente

wie das Benzylradikalkation (91 Da), die bei HE-CID-Experimenten intensive Signale zeigen, können auf diesem Weg erklärt werden.⁶⁴

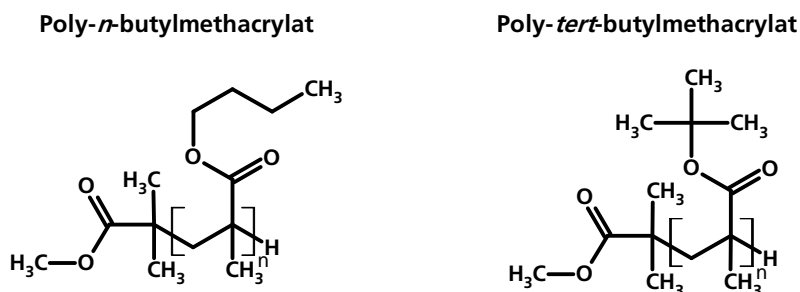
Für allylische Radikale stellt der in Schema 6b gezeigte 1,5-Wasserstofftransfer einen möglichen Reaktionsweg dar. Durch „Backbiting“ in die Kette entsteht ein stabileres tertiäres Radikal, das durch β -Spaltung auf zwei Weisen weiter reagieren kann. So kann neben einem Kettenfragment mit terminaler Doppelbindung und einer der beiden Endgruppen auch ein dimeres Radikal entstehen oder aber ein Trimer des Polystyrols wird neben einem erneut gebildeten allylischen Makroradikal mit einer der ursprünglichen Endgruppen erhalten.

Ein weiterer Weg hochenergetischer Fragmentierungen ist die 1,4-Wasserstoffübertragung ausgehend von primären Radikalen (c), die ebenfalls zu tertiären Radikalen führt. Diese können wiederum über eine β -Spaltung zu einem niedermolekularen Styrolradikal neben einem Endgruppen-tragenden Kettenfragment mit terminaler Doppelbindung zerfallen. Alternativ hierzu können auch ein sekundäres Makroradikal und eine dimere Struktur als Fragmente erhalten werden.

Die Fragmente der Wasserstoffübertragungsreaktionen (Schema 6b und c) wurden jedoch mit deutlich schwächerer Intensität als die der Fragmente im monomeren Massenbereich beschrieben, was auf eine hauptsächliche Fragmentierung aufgrund mehrfacher Kettenbrüche zurückgeführt wurde.⁶⁴

2.2.3. Polybutylmethacrylate

Polyalkylmethacrylate finden in Copolymeren, die als Klebstoffe, Farben, Konstruktionsmaterialien oder Beschichtungen dienen können, ihren Einsatz.⁶⁵ Die in dieser Arbeit untersuchten Polybutylmethacrylate sind in Schema 7 dargestellt.

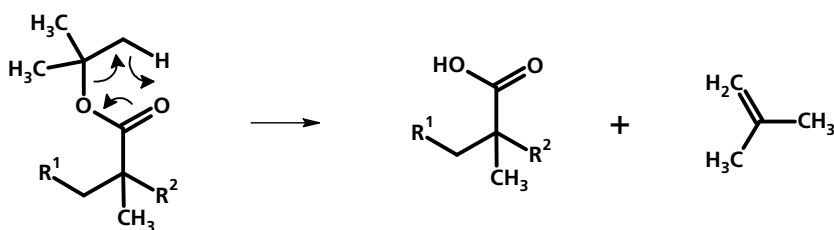


Schema 7. Strukturformeln der untersuchten Polybutylmethacrylate PnBMA und PtBMA.

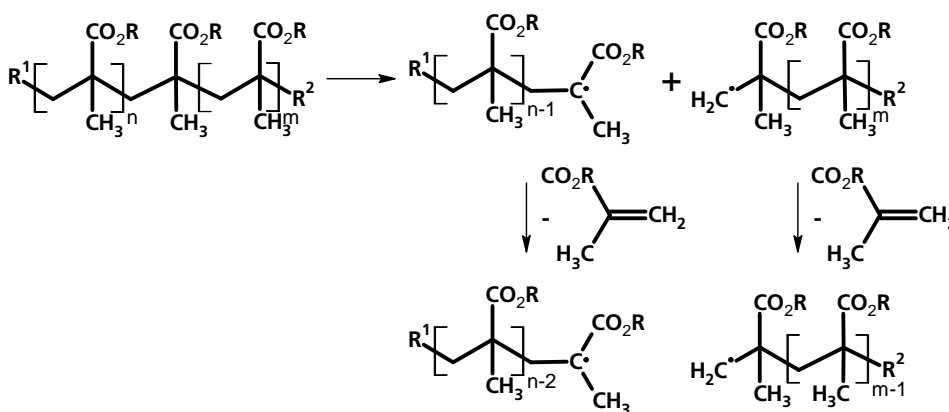
Die Fragmentierungsmechanismen der Polyalkylmethacrylate in der Pyrolyse- oder der CID-MS sind bereits Gegenstand vielfacher Untersuchungen gewesen.⁶⁵⁻⁷⁰ Die jeweils vorgestellten Mechanismen basieren teilweise auf radikalischen Reaktionen nach einem homolytischem

Bindungsbruch, wie sie in der HE-CID erwartet werden, oder aber auf der Umordnung von Bindungen, in deren Verlauf es zu Brüchen im Molekül kommt.

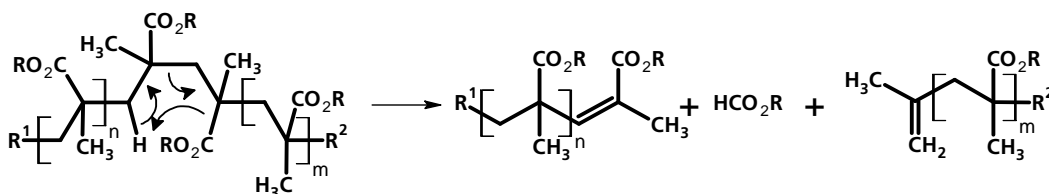
Polyalkylmethacrylate unterscheiden sich von den bisher diskutierten Polymersystemen durch die vergleichsweise reaktive Seitengruppe, die einen Einfluss auf das Fragmentierungsverhalten zur Folge haben könnte. Ein wichtiger Mechanismus der Fragmentierung von Polyalkylacrylaten, besonders solchen mit Verzweigungen an der α -Position der Esteralkylkette, ist der Verlust eben dieser. Der von Grassie vorgeschlagene Mechanismus ist am Beispiel des Poly-t-butylmethacrylats in Schema 8 gezeigt.⁷⁰ Über einen sechsgliedrigen Übergangszustand wird eines der β -Wasserstoffatome auf den Carboxylsauerstoff übertragen. Die Umlagerung der Carbonyldoppelbindung zum Estersauerstoff führt zur Abspaltung der Alkylseitenkette als Alken. In der gleichen Arbeit wurde auch gezeigt, dass die Esterspaltung gegenüber der Depolymerisierung (Schema 9 und Schema 10) bei Polyalkylacrylaten mit mehr als fünf β -Wasserstoffatomen überwiegt.⁷⁰



Schema 8. Abspaltung der Alkylseitenkette am Beispiel des Poly-t-butylmethacrylats.



Schema 9. Monomerunzippen bei Polyalkylacrylaten.

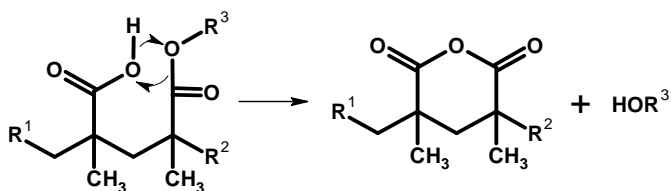


Schema 10. Kettenspaltung von Polyalkylacrylaten.

Neben Reaktionen an den Seitenketten kann es auch zur Depolymerisation kommen. Diese Depolymerisierung wird von Chiantore über radikalische Reaktionen nach einem homolytischen Bindungsbruch (Schema 9)⁶⁶ und von Jackson als Freisetzung von Alkylmethacrylat durch Bindungsumlagerung innerhalb der Polymerkette (Schema 10)⁶⁷ erklärt.

Im Fall der homolytischen Bindungsspaltung als erstem Schritt können wiederholt Monomereinheiten von beiden der neuentstandenen radikalischen Kettenenden freigesetzt werden, während dies bei der Bildung des Monomers über einen sechsgliedrigen Übergangszustands nur bei ausreichender Restenergie der verkürzten Ketten zu erwarten sein dürfte. Allgemein stellt die Depolymerisierung den Hauptweg des thermischen Zerfalls der Polyalkylmethacrylate dar.⁶⁹

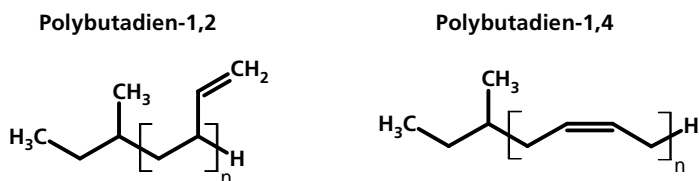
Eine weitere Reaktion, die bei der pyrolytischen Zersetzung und möglicherweise auch in CID-Experimenten von Polyalkylmethacrylaten auftritt, ist die Bildung interner Anhydride (Schema 11).⁶⁹ Hierbei wird unter Freisetzung des Alkohols der Seitenkette oder des entsprechenden Diethers die Seitenkette einer veresterten oder das Wasserstoffatom einer bereits „verseiften“ Wiederholungseinheit auf den Estersauerstoff eines benachbarten Monomers übertragen. Gleichzeitig bildet sich eine neue Bindung zwischen dem Kohlenstoff der zweiten und dem Ester- oder Alkoholsauerstoff der ersten Carboxylgruppe.



Schema 11. Bildung eines intramolekularen Anhydrids bei Polyalkylmethacrylaten.

2.2.4. Polybutadiene

Polybutadiene sind als Butadiengummi ein wichtiger Bestandteil von Reifen, finden aber auch als Copolymere vielfältige Verwendungen, z.B. in schlagzähem Polystyrol.^{71, 72} Das Monomer Butadien kann zu Makromolekülen unterschiedlicher Stereochemien polymerisiert werden, die anhand der in dieser Arbeit verwendeten, anionisch mit Butyllithium initiierten Systeme in Schema 12 gezeigt sind. Polybutadien-1,4 ist hier als *cis*-Isomer gezeigt, kann jedoch auch in der *trans*-Form vorliegen. Die Unterscheidung der Mikrostrukturen ist von Interesse, da sich vulkanisierten Polybutadiene mit hohem Vinyl- bzw. hohem *cis*-Anteil bspw. in Reifen-



Schema 12. Strukturformeln der untersuchten Polybutadiene.

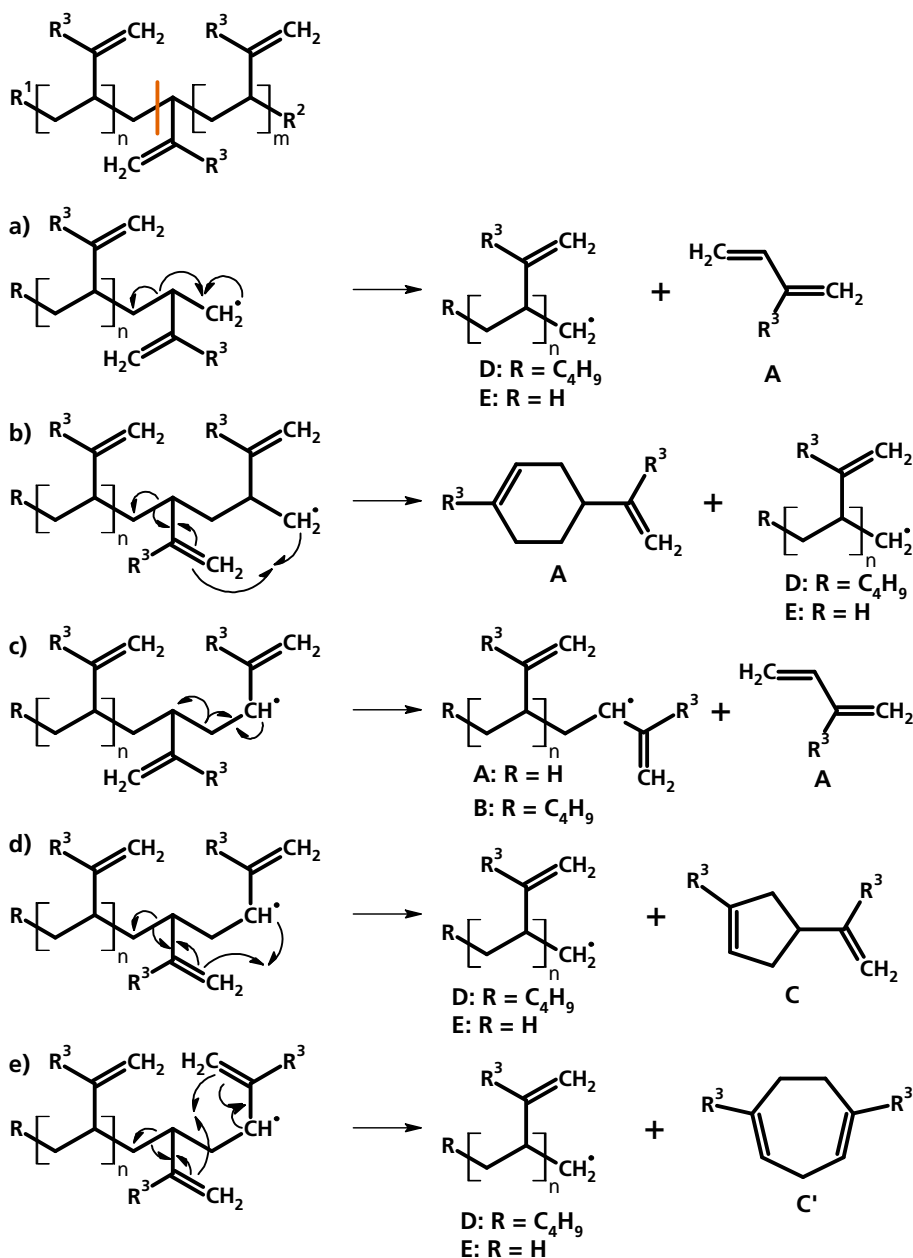
anwendungen hinsichtlich ihrer Rückprallelastizität und ihrer Rutschfestigkeit deutlich unterscheiden.⁷³

Aufgrund der verschiedenartigen Strukturen der Polybutadiene weisen die Isomere entsprechend unterschiedliche Fragmentierungswege auf. Da es sich bei den hier betrachteten Reaktionen hauptsächlich um radikalische Reaktionen handeln sollte, kann der Vergleich mit den Reaktionen, wie sie von der Pyrolyse der entsprechenden Polymeren bekannt sind, hilfreich sein. Schema 13 zeigt mögliche Reaktionen für den thermischen Zerfall von 1,2- bzw. 3,4-Polydienen, während Schema 14 dies für 1,4-Polydiene tut.^{74, 75}

Bei der Fragmentierung der 1,2- bzw. 3,4-Polydiene (Schema 13) entstehen bei homolytischer Spaltung der Polymerkette zwei unterschiedliche Radikale, die jeweils eine der Endgruppen tragen. Das primäre Radikal in β -Position zur Doppelbindung der Seitenkette ist weniger stabilisiert als das parallel dazu gebildete sekundäre Radikal in α -Stellung mit zusätzlich allylischem Charakter.

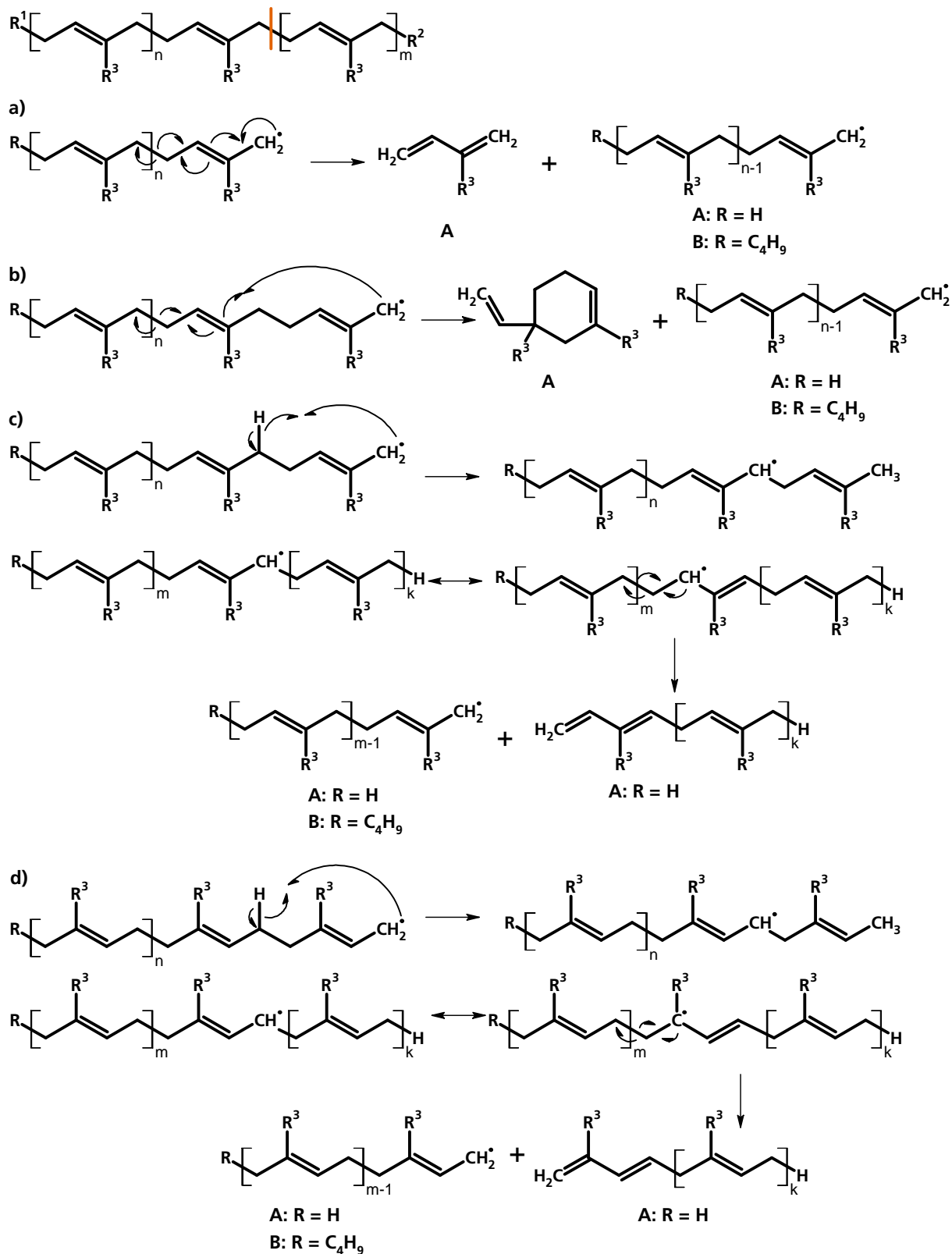
Das primäre Radikal kann anschließend entweder ein Monomerunzippen durchlaufen (Schema 13a), bei dem wiederholt Monomereinheiten abgespalten werden, oder aber einen dimeren sechsgliedrigen Zyklus bilden (Schema 13b). In beiden Fällen wird jeweils wieder ein primäres Radikal am Ende des Polymerkettenfragments erhalten.⁷⁴

Auch das allylische Radikal kann das Monomer abspalten (Schema 13c). Die Zyklisierung des allylischen Radikals und der damit verbundene weitere Abbau der Polymerkette (Schema 13d und e) führt zu Spezies, die entweder einen Fünfring (Schema 13d) oder einen Zyklus aus sieben Kohlenstoffatomen (Schema 13e) aufweisen. Die ebenfalls untersuchten Fragmentmuster des C7-Körpers bei der Pyrolyse von Polybutadien-1,2 ähnelten jedoch stark denen des Benzylkations, das nach Dehydrogenierung durch Umlagerung aus dem 1,4-Cycloheptadien gebildet werden könnte. Dies führte zu der Schlussfolgerung, dass die Bildung des Cycloheptadiens wahrscheinlicher sei als die des 4-Vinylcyclopentens, das diese Umlagerungen nicht oder nur schwer durchlaufen kann.⁷⁴ Bei Betrachtung der Radikalstabilitäten der aus den Allylradikalen gebildeten sekundären Fragmentradikale wäre zu erwarten, dass eine Reaktion nach Schema 13c gegenüber den alternativen Reaktionswegen d und e bevorzugt stattfinden sollte, da das stabilere Produktradikal erhalten wird.



Schema 13. Fragmentierung von Polybutadien-1,2 ($R^3 = H$) und Polyisopren-3,4 ($R^3 = CH_3$). Bei A, B, D und E handelt es sich um die möglichen Serien, die mit den entsprechenden Endgruppen R erhalten werden.

Die Fragmente der 1,4-Polydiene neigen gegenüber denen der 1,2- bzw. 3,4-Polydiene weniger zur Ausbildung zyklischer Strukturen (Schema 14). Bei homolytischer Spaltung des Polymers entstehen hierbei immer zwei allylische Radikale, da ansonsten ein Radikal an einer Doppelbindung entstehen müsste. Mögliche Reaktionswege der allylischen Radikale sind auch hier die Abspaltung des Monomers (Schema 14a) oder des zyklischen Dimers (Schema 14b). Alternativ hierzu kann jedoch auch ein Backbiting in die Polymerkette erfolgen (Schema 14c und d), bei dem ein weiteres allylisches Radikal erzeugt wird. Dieses kann aufgrund seiner Position keine β -Spaltung durchlaufen, jedoch ist diese aus seiner mesomeren Struktur heraus

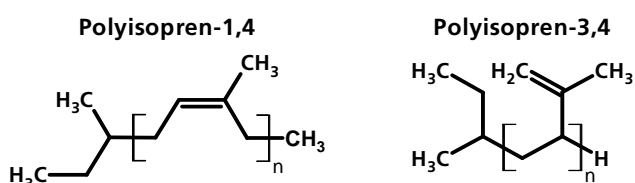


Schema 14. Fragmentierungswege von Polybutadien-1,4 (R³=H) und Polyisopren-1,4 (R³=CH₃) unter Bildung der Serien A und B.

möglich und führt anschließend ebenfalls zur Bildung von Fragmenten der Serien A bzw. B. Die Reaktionswege c und d in Schema 14 unterscheiden sich für PB-1,4 nicht.

2.2.5. Polyisoprene

Isopren kann ebenso wie 1,3-Butadien zu unterschiedlichen Isomeren polymerisiert werden. Von industrieller Bedeutung ist hierbei jedoch nur das *cis*-Polyisopren-1,4, das sowohl als natürlicher als auch synthetischer Gummi eine Vielzahl an Anwendungsmöglichkeiten besitzt, z.B. in Reifen oder Stoßdämpfern.⁷⁶ Neben *cis*-Polyisopren-1,4 und Polyisopren-3,4 in Schema 15 kann als weiteres Isomer *trans*-Polyisopren-1,4 auftreten.



Schema 15. Strukturformeln der untersuchten Polyisoprene.

Die in Pyrolyseexperimenten gefundenen Fragmente entsprechen den in Schema 13 und Schema 14 für allgemeine Polydiene gezeigten mit $R^3 = \text{CH}_3$.⁷⁵ Für PI-1,4 ist ein Unterschied der Reaktionswege c und d in Schema 14 nur hinsichtlich der Position des Substituenten R^3 , nicht jedoch in den berechneten Massen zu erwarten.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Ermittlung geeigneter Parameter zur Fragmentierung

3.1.1. Einfluss des Stoßgases

Unterschiedliche Stoßgase können aufgrund ihrer verschiedenen Stoßquerschnitte, Massen und damit unterschiedlichen kinetischen Energien zu einer veränderten relativen Stoßenergie nach Gl. (5) führen. Je nach Anwendung sind verschiedene Gase besser geeignet,⁴⁴ in Verbindung mit der Hochenergie-Kollisionszelle (HE-CID) des in dieser Arbeit verwendeten AXIMA-TOF sind dies vor allem Argon¹³ und Helium¹⁴. Da demnach zwei in Bezug auf ihren Stoßquerschnitt und ihre Masse sehr unterschiedliche Gase Verwendung finden, soll im Folgenden anhand der Beispielsysteme Polylactid (H-PLLA-OH) und Polystyrol (sBu-PS-H) untersucht werden, welches dieser beiden genannten Gase für die HE-CID besser geeignet ist. Stickstoff wurde ebenfalls betrachtet, da er ebenfalls in CID-Experimenten Verwendung findet.

Polylactid wird stellvertretend für Polymere mit Polyesterrückgrat, aber auch weiteren Sauerstofffunktionen in der Seitenkette betrachtet, während Polystyrol als Beispiel für Polykohlenwasserstoffe dient. Zur Untersuchung des Stoßgaseinflusses wurden Mutterionen unterschiedlicher Masse selektiert, mit Helium, Stickstoff und Argon bei verschiedenen Drücken zur Kollision gebracht und so fragmentiert. Die für diese Untersuchung gewählten Drücke waren $5,0 \cdot 10^{-6}$ mbar, $6,5 \cdot 10^{-6}$ mbar, $8,0 \cdot 10^{-6}$ mbar und $1,0 \cdot 10^{-5}$ mbar. Es wurde angenommen, dass $5,0 \cdot 10^{-6}$ mbar im Grenzbereich zum hier ebenfalls untersuchten laser-induzierten stoßfreien Zerfall (PSD, *post source decay*), der allein durch die per Laser in die Moleküle eingebrachte Energie hervorgerufen wird, liegt.

$1,0 \cdot 10^{-5}$ mbar wurde als obere Grenze gewählt, damit auch bei ungewollt auftretenden Druckschwankungen, vor allem bei der Aktivierung der Kollisionszelle, eine ausreichend große Druckdifferenz zum maximal zulässigen Betriebsdruck des Geräts ($2,0 \cdot 10^{-5}$ mbar) sichergestellt wurde.

Zur Quantifizierung des Einflusses der Art und des Druckes des Stoßgases wurden einerseits das Intensitätsverhältnis geeigneter Fragmentsignale zur gemessenen Signalintensität des Mutterions und andererseits das Signal-Rausch-Verhältnis (SNR, *signal-to-noise ratio*) des gewählten Fragmentions herangezogen. Eine Normierung auf die Intensität des Mutterions im Fragmentspektrum wurde vorgenommen, da die Intensität im Allgemeinen schon zwischen den einzelnen Messungen der gleichen Probe stark variiert. Somit schwanken auch die

Absolutintensitäten der Fragmentsignale. Diese Variationen der Ionenintensitäten in den MALDI-Spektren beruhen vor allem darauf, dass die Cokristallisation der Matrix, des Analyten und des zugesetzten Salzes unter den Bedingungen der in dieser Arbeit verwendeten Dried-Droplet-Methode zu räumlichen Inhomogenitäten führt, wodurch Ionisation und Desorption vom Ort der Laserbestrahlung beeinflusst werden. Aus diesem Grund ist es auch nicht ratsam, die Intensität des Mutterions aus den MS-Messungen heranzuziehen, die aufgenommen wurden um den Masseseparator für die Tandem-MS-Messungen einzustellen. Die Homogenität der auf den Probenträger aufgetragenen Mischungen ließe sich durch den Einsatz anderer Techniken, bspw. lösemittelfreier Probenvorbereitungen²⁶ oder einer Matrix aus einer geeigneten ionischen Flüssigkeit²⁷ verbessern. Neben der Probenpräparation hat auch die Laserenergie einen Einfluss auf die erzielten Signalintensitäten. Da diese bei den MS-Spektren, die der Einstellung des *Ion Gate* dienen, und den MS/MS-Spektren (PSD und CID) unterschiedlich eingestellt waren, folgen hieraus zusätzliche Unterschiede in den Absolutintensitäten. Für den Vergleich der PSD- und der CID-Spektren mit unterschiedlichen Gasen wurde die Laserintensität für diese Messungen auf den gleichen relativen Wert eingestellt.

Polymere mit sauerstoffbasierten funktionellen Gruppen

Im Falle des PLA (H-PLLA₁₄-OH) ähneln sich die Spektren in Abbildung 5, die für verschiedene Stoßgase erhalten werden, auch wenn das He-CID-Spektrum höhere relative Signalintensitäten der Fragmentionen aufweist. Das Signal am rechten Rand bei 1034 Da, das Mutterion (M), entspricht in diesem Fall dem Li⁺-Addukt des PLA-Oligomers H-PLLA₁₄-OH. Die Fragmentionen finden sich bei niedrigeren Massen als der des Mutterions. Hierbei handelt es sich bei PLA überwiegend um Ionen zweier Serien, deren eine der sukzessiven Eliminierung von Acrylsäure, der nominellen Wiederholungseinheit mit 72 Da, aus dem Mutterion entspricht, während es sich bei der zweiten bedeutenden Serie ebenfalls um eine sukzessive Abspaltung von Acrylsäure, allerdings nach vorheriger Eliminierung einer Milchsäureeinheit (90 Da) oder der zusätzlichen Abstraktion von Wasser (18 Da) handelt. In Abbildung 6 sind die PSD- und CID-Fragmentspektren ($p = 5,0 \cdot 10^{-6}$ mbar) der Abbildung 5 noch einmal ohne das Mutterion dargestellt, so dass die Unterschiede der Fragmentspektren bzgl. der Intensitätsverhältnisse der Fragmentionen und des SNR besser zu erkennen sind.

Das PSD-Spektrum (Abbildung 5) weist deutlich geringere relative Signalintensitäten auf als die CID-Spektren, wobei sich die Intensitäten der Ar- und N₂-CID-Spektren sehr ähneln, während das He-CID-Spektrum deutlich stärkere Fragmentintensitäten im Vergleich zum Mutterion aufweist. Dies könnte auf eine deutlich stärkere Streuung des Ionenstrahls und

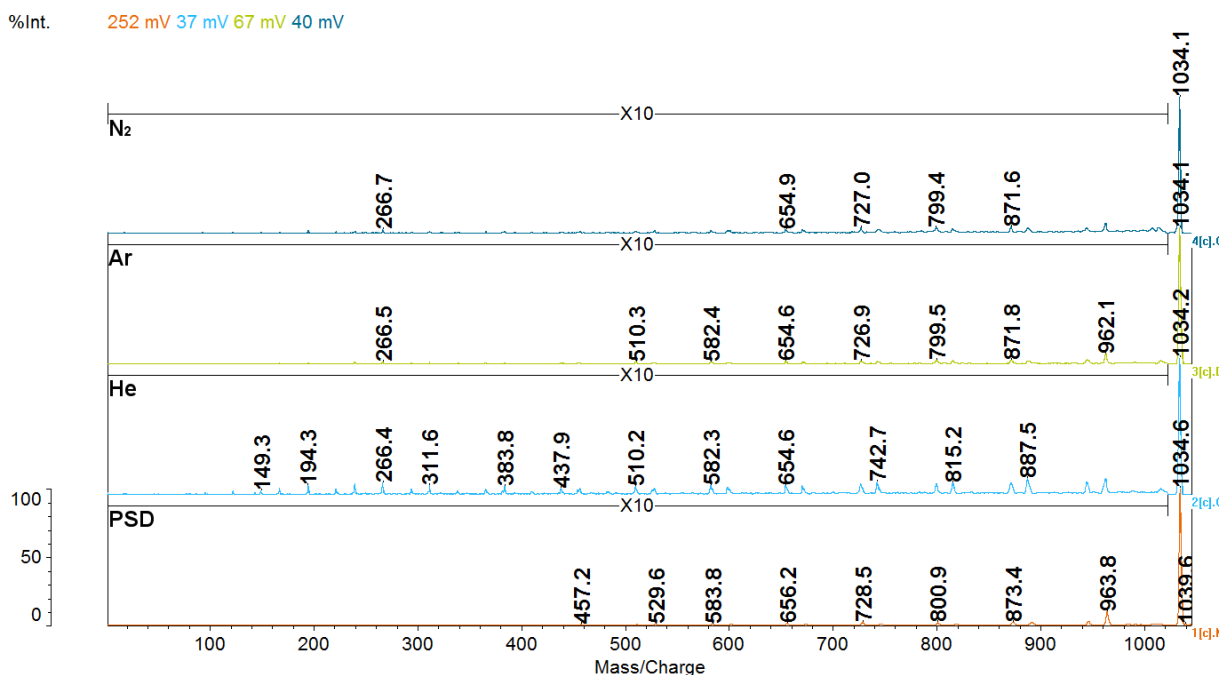


Abbildung 5. Vergleich der Fragmentspektren von H-PLLA₁₄-OH+Li⁺ (m/z = 1034 Da) für PSD, He-, Ar- und N₂-CID. Der Druck in den CID-Experimenten betrug jeweils 5,0·10⁻⁶ mbar, die Laserenergie war in allen Fällen LP 100 (relative Einheit, genaue Energie unbekannt).

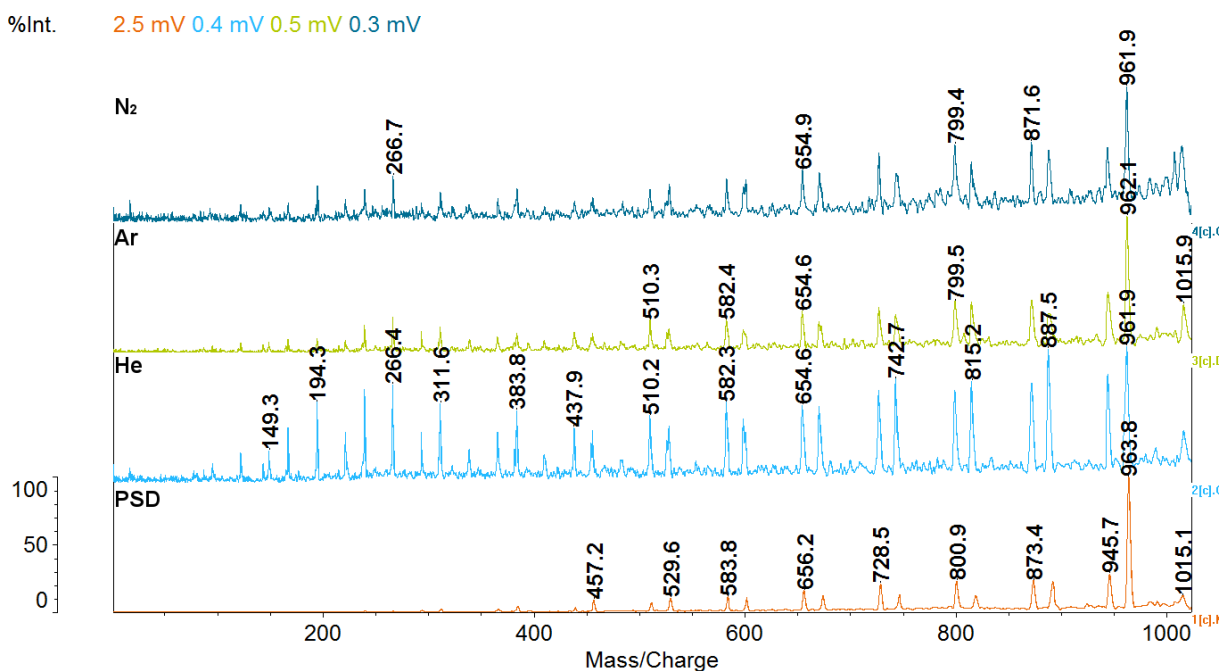


Abbildung 6. Vergleich des Ausschnitts von m/z = 0 Da bis m/z = 1020 Da der Fragmentspektren von H-PLLA₁₄-OH+Li⁺ (m/z = 1034 Da) für PSD, He-, Ar- und N₂-CID. Der Druck in den CID-Experimenten betrug jeweils 5,0·10⁻⁶ mbar, die Laserenergie war in allen Fällen LP 100 (relative Einheit, genaue Energie unbekannt).

einen häufigeren Ladungsübertrag im Falle von Ar und N₂ als Stoßgase zurückzuführen sein.⁷⁷ Das bedeutet, dass Ar und N₂ die mit ihnen kollidierenden Ionen stärker aus dem fokussierten Ionenstrahl ablenken, so dass die abgelenkten Ionen bspw. an die Wänden der Flugröhre

stoßen und so für die Detektion nicht mehr zur Verfügung stehen. Möglicherweise ist dies eine Folge der größeren Durchmesser der schwereren Gase bei Betrachtung der Atome bzw. Moleküle als harte Kugeln (Tabelle 2).⁷⁸ Zudem besitzen sowohl Ar als auch N₂ eine geringere Ionisationsenergie als He (Tabelle 2), was eine Entladung des Komplexions bei gleichzeitiger Ionisierung des Gasatoms bzw. -moleküls unter den herrschenden Stoßbedingungen hoher Energie fördern könnte.⁷⁸ Das hierbei aus dem Molekülion entstehende Neutralteilchen kann nicht vom Reflektron auf den Detektor gelenkt werden und geht der Messung ebenfalls verloren.

Tabelle 2. Durchmesser bei Betrachtung als harte Kugeln und 1. Ionisierungsenergien der betrachteten Stoßgase He, N₂ und Ar.

	He	N ₂	Ar
Durchmesser [10 ⁻¹⁰ m]	2,15	3,70	3,58
1. Ionisierungsenergie [eV]	24,5874	15,5808	15,7596

In Abbildung 6 ist in allen Spektren das stärkste Fragmentsignal bei 962 Da (M-72 Da) zu sehen. Während jedoch im Falle des PSD-, des Ar- und des N₂-CID-Spektrums die Intensitäten der Fragmentsignale geringerer Masse stark abnehmen, ist diese Verhalten im Falle des He-CID-Spektrums deutlich weniger ausgeprägt. Aus diesem Grund ist auch das lokale Maximum im niedermolekularen Bereich zwischen 190 und 400 Da mit He als Stoßgas besser zu sehen als bei Ar und N₂. Möglicherweise folgt das Verhalten des lokalen Maximums im niedermolekularen Bereich aus der größeren Masse der schwereren Stoßgase, die eine stärkere Ablenkung des gestoßenen Mutterions bzw. der Fragmentionen aus der ursprünglichen Flugrichtung heraus verursachen könnten, da der Winkel der maximalen Ablenkung nach Gl. (8) mit zunehmender Masse des Gasatoms zunimmt.^{44, 77}

$$\theta_{\text{high}} = \arctan \left(\frac{1}{1 - \frac{m_A m_C}{m_B (m_A + m_C)}} \right) \quad (8)$$

θ_{high} Maximaler Streuwinkel der Ionen

m_A Masse des neutralen Stoßpartners

m_B Masse des stoßenden Mutterions

m_C Masse des Atoms des Mutterions, das direkt mit A stößt

Nimmt der maximale Streuwinkel (Gl. (8)) zu, so nimmt damit auch die Möglichkeit zu, dass Mutter- und Fragmentionen zu stark aus dem Ionenstrahl heraus gestreut werden, um auf den Detektor fokussiert werden können.⁵⁴ Dies erklärt die geringeren Signalintensitäten der Fragmentionen gegenüber dem Mutterion im Falle der schweren untersuchten Stoßgase. Wenn zudem starke Ablenkungen mit einem hohen Energieübertrag q einhergehen, der zur Erzeugung niedermolekularer Fragmente führt, so könnte dies erklären, warum bei den schwereren Stoßgasen Ar und N₂ die größeren Signalintensitäten bei Fragmentionen höherer Masse gefunden werden.

Auch beim Vergleich der CID-Spektren bei $8,0 \cdot 10^{-10}$ mbar in Abbildung 7 ist zu sehen, dass das He-CID-Spektrum deutlich intensivere Signale relativ zur Intensität des Mutterions im niedermolekularen Bereich aufweist als das Ar- oder N₂-CID-Spektrum, im Falle des He-CID-Spektrums auch die intensivsten Fragmentensignale darstellen. Demgegenüber ist das Fragmentensignal der höchsten relativen Intensität in den CID-Spektren der anderen untersuchten Gase weiterhin das Signal M-72 Da (962 Da). Die relativen Intensitäten sind in allen Fällen höher als bei der Fragmentierung mit $5,0 \cdot 10^{-6}$ mbar oder beim PSD.

Neben dem Einfluss der Gasart bei gleichem Gasdruck wurde auch der Einfluss des Druckes untersucht. Hierzu wurden für die verschiedenen Stoßgase innerhalb der gesetzten Grenzen, also zwischen $5,0 \cdot 10^{-6}$ mbar und $1,0 \cdot 10^{-5}$ mbar, die oben genannten Drücke eingestellt, um die besten Bedingungen zur Fragmentierung der untersuchten Polymersysteme zu identifizieren.

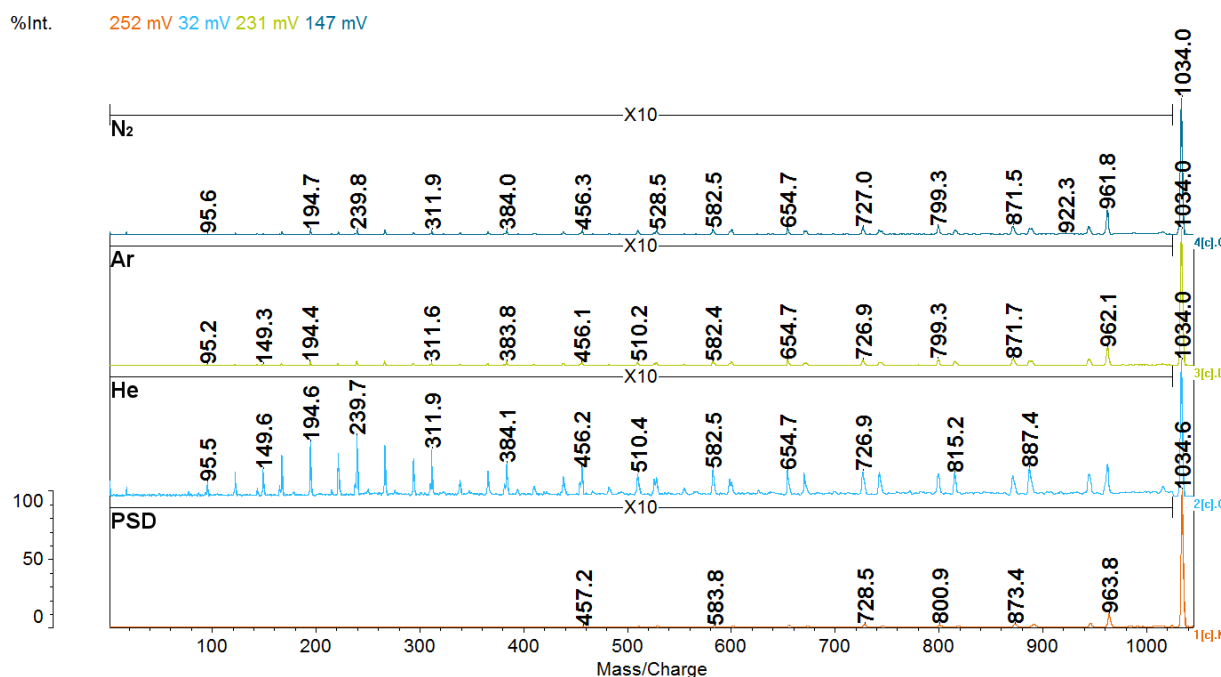


Abbildung 7. Vergleich der Fragmentspektren von H-PLLA₁₄-OH+Li⁺ für PSD, He-, Ar- und N₂-CID. Der Druck in den CID-Experimenten betrug jeweils $8,0 \cdot 10^{-6}$ mbar, die Laserenergie war in allen Fällen LP 100 (relative Einheit, genaue Energie unbekannt).

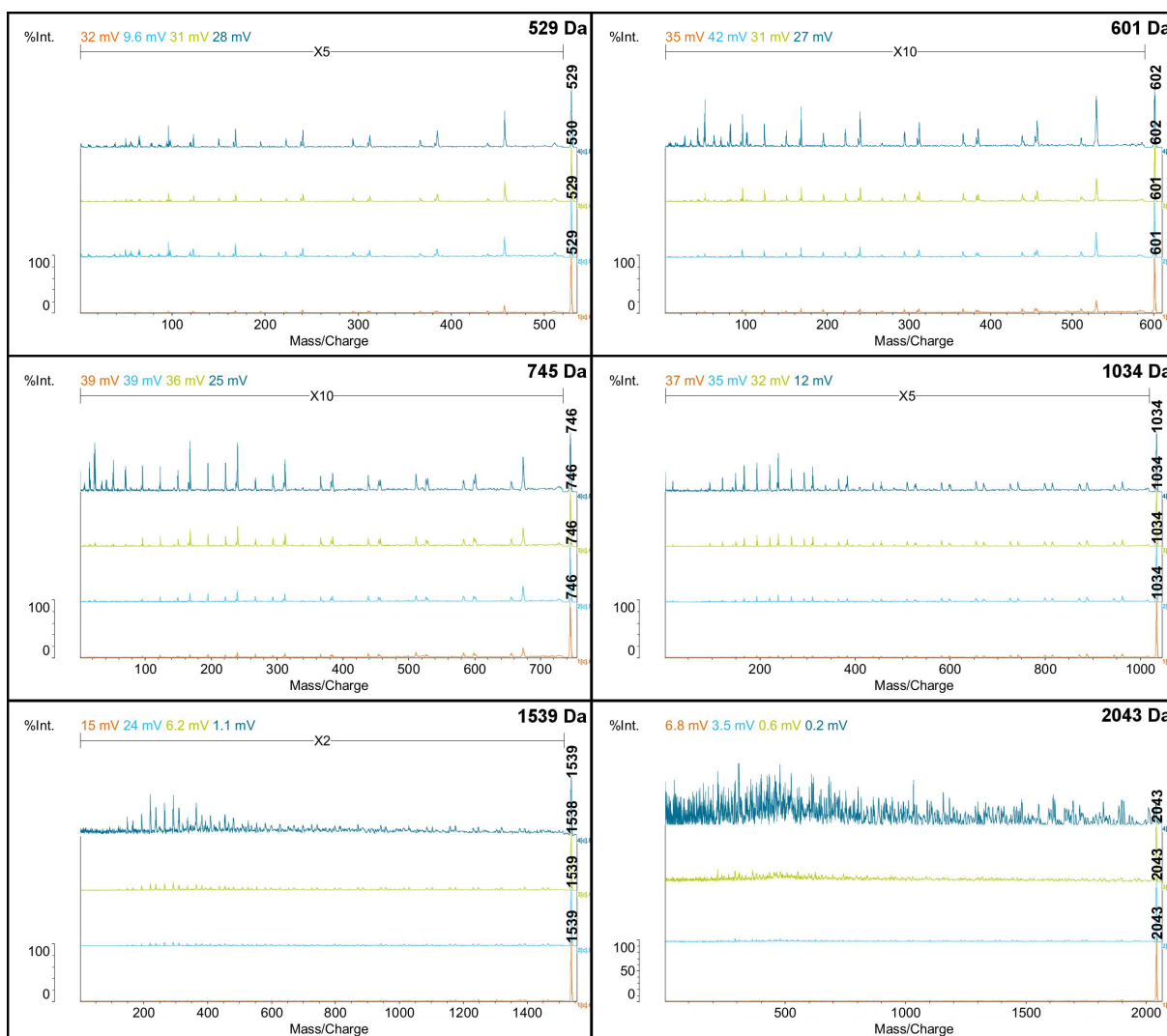


Abbildung 8. Vergleich des Einflusses der untersuchten He-Drücke auf die Fragmentierung von H-PLLA-OH+Li⁺ bei den Mutterionen der angegebenen Massen: $5,0 \cdot 10^{-6}$ mbar, $6,5 \cdot 10^{-6}$ mbar, $8,0 \cdot 10^{-6}$ mbar und $1,0 \cdot 10^{-5}$ mbar.

Die He-CID-Spektren der Mutterionen von 529 Da ($n = 7$) bis 1539 Da ($n = 21$) in Abbildung 8 weisen alle ansteigende Intensitätsverhältnisse der Fragmentionen mit steigendem Stoßgasdruck auf. Zudem verschiebt sich mit steigendem Druck das Maximum der Fragmentintensitäten zu geringeren Massen (Abbildung 44, Anhang). Dies kann auf eine erhöhte Stoßzahl zwischen Polymerion und Stoßgas zurückzuführen sein oder auf eine erhöhte Anzahl von Gasatomen mit höherer kinetischer Energie. Beides trägt dazu bei, mehr Energie in das Molekülion einzubringen, wodurch vermehrt Fragmente niedrigerer Masse gebildet werden.

Beispielhaft und zur besseren Vergleichbarkeit sind in Abbildung 9 sowohl die Signal-Rausch-Verhältnisse des Signals bei 240 Da als auch dessen relative Intensitäten gegen den in der Zelle vorliegenden He-Druck aufgetragen.

Das Massensignal bei 240 Da wurde hierbei als Referenzsignal verwendet, weil es beim Großteil der in Abbildung 8 gezeigten Spektren eines der intensivsten Fragmentsignale darstellt. Da die He-CID-Spektren des Mutterions bei 2043 Da in Abbildung 8 ein sehr starkes Rauschen aufweisen, konnten in diesem Fall keine Signalverhältnisse bestimmt werden. Daher wird dieses Mutterion bei den He-CID-Experimenten nicht weiter betrachtet.

Die geringe Qualität der Spektren rührt vermutlich sowohl von der geringen Intensität des Mutterions als auch daher, dass bei diesem Mutterion die Fragmentierung aufgrund seiner Größe und den damit verbundenen inneren Freiheitsgraden die Fragmentierung nicht ausreichend effizient erfolgt.

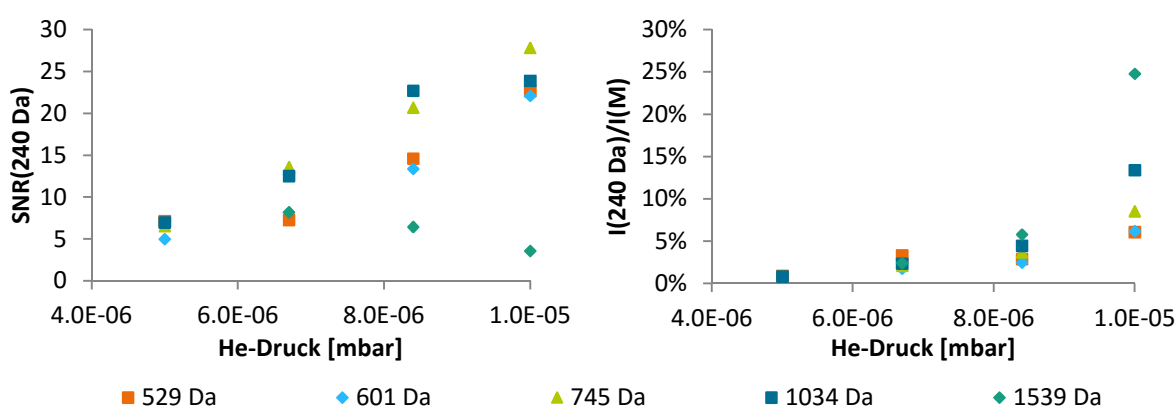


Abbildung 9. Auftragung des SNR des Fragmentsignals bei 240 Da (links) und des Intensitätsverhältnisses der Signale des Fragments bei 240 Da zum Mutterion (rechts) im He-CID-Spektrum von H-PLLA-OH als Funktion des He-Drucks in der Stoßzelle für unterschiedliche Mutterionen.

Mit Ausnahme des Mutterions bei 1539 Da nehmen sowohl die SNR als auch die Intensitätsverhältnisse des beobachteten Fragmentsignals für alle untersuchten Mutterionen mit dem He-Druck im Bereich von $5,0 \cdot 10^{-6}$ mbar auf $1,0 \cdot 10^{-5}$ mbar stetig zu. Im Falle des Mutterions bei 1539 Da weist das SNR ein Maximum bei $6,5 \cdot 10^{-6}$ mbar auf. Da die Mutterionen kein einheitliches Maximum ihrer SNR aufweisen, ist die Verwendung eines Drucks von $8,0 \cdot 10^{-6}$ mbar zu erwägen. Bei diesem Druck erreichen alle untersuchten Mutterionen ihr zweitbestes SNR. Da ein gutes SNR eine sicherere Identifizierung von Fragmentsignalen erlaubt, ist diese Einstellung gegenüber dem He-Druck von $1,0 \cdot 10^{-5}$ mbar mit deutlich höheren Signalintensitäten vorzuziehen.

Analoge Untersuchungen wurden auch mit Argon als Stoßgas durchgeführt. Die Spektren sind zum direkten Vergleich in Abbildung 10 dargestellt. Die Fragmentionen haben eine sehr geringe Intensität im Vergleich zum Mutterion, weisen jedoch ein gutes SNR auf (Abbildung 45). Im Gegensatz zu den He-CID-Spektren des Mutterions bei 2043 Da sind die entsprechenden Spektren in den durchgeführten Ar-CID-Experimenten deutlich weniger

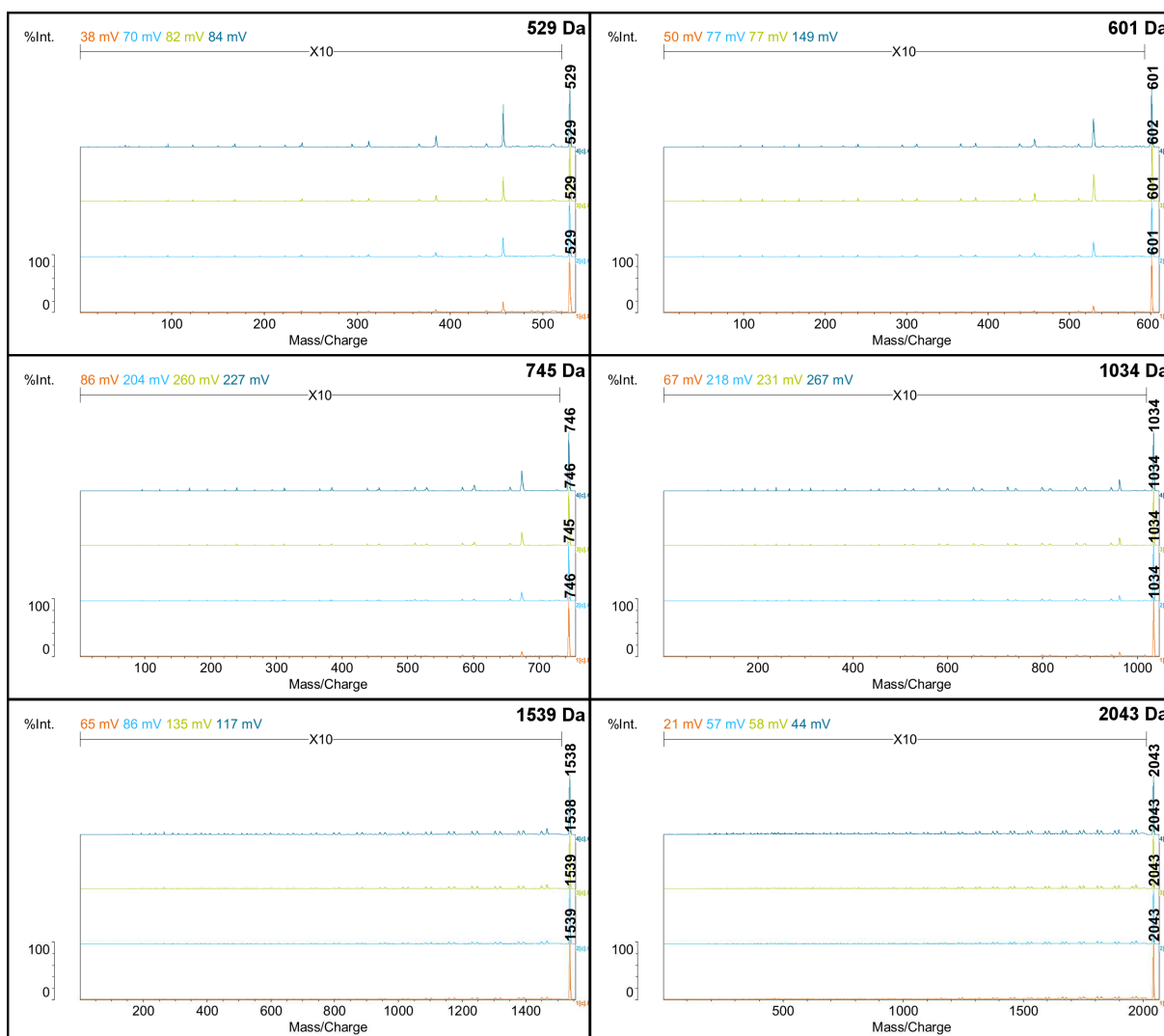


Abbildung 10. Vergleich des Einflusses der untersuchten Ar-Drücke auf die Fragmentierung von H-PLLA-OH+Li⁺ bei den Mutterionen der angegebenen Massen: $5,0 \cdot 10^{-6}$ mbar, $6,5 \cdot 10^{-6}$ mbar, $8,0 \cdot 10^{-6}$ mbar und $1,0 \cdot 10^{-5}$ mbar.

verrauscht und können daher analog den CID-Spektren der anderen Mutterionen ausgewertet werden. Auch hier nimmt die relative Fragmentintensität der Fragmentensignale zum Signal des Mutterions mit steigendem Druck zu. Im Vergleich zu den He-CID-Spektren in Abbildung 8 sind die Fragmentensignale zu höheren Massen verschoben. Dabei findet sich bei Verwendung von Ar als Stoßgas die höchste Intensität für das unter Abspaltung einer Acrylsäure entstandene Fragment $[M+Li^+-AS]$, entsprechend dem Verlust einer Monomereinheit (Schema 2).

Für einen besseren Vergleich sind in Abbildung 11 das SNR und das Intensitätsverhältnis der Signale des Fragmentions bei 240 Da zum jeweiligen Mutterion als Funktion des angelegten Ar-Druckes aufgetragen.

Sowohl das SNR als auch das Intensitätsverhältnis nehmen im Fall von Ar als Stoßgas mit steigendem Druck zu, wobei die Zunahme in letzterem Fall nicht so ausgeprägt ist wie unter

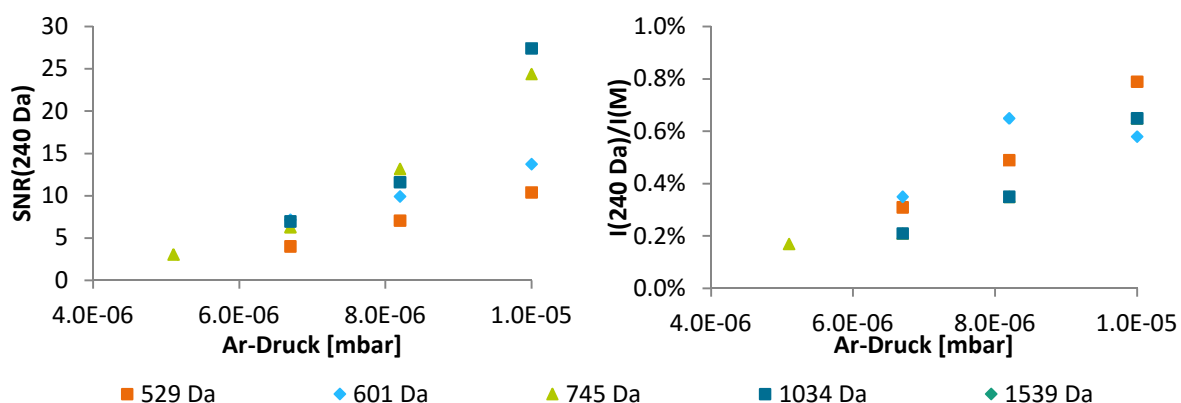


Abbildung 11. Auftragung des SNR des Fragmentsignals bei 240 Da (links) und des Intensitätsverhältnisses der Signale des Fragments bei 240 Da zum Mutterion (rechts) im Ar-CID-Spektrum von H-PLLA-OH als Funktion des Ar-Drucks in der Stoßzelle.

Verwendung von He als Stoßgas (Abbildung 9). Ausgehend von SNR und dem Intensitätsverhältnis ist als optimaler Druck in der Kollisionszelle bei Ar-CID-Experimenten mit Polylactiden $1,0 \cdot 10^{-5}$ mbar zu empfehlen.

Wird Stickstoff als Stoßgas verwendet (Abbildung 12, Abbildung 46), fällt auf, dass die Intensitätsverhältnisse der Fragmentsignale zum Signal des Mutterions denen bei Verwendung von Ar als Stoßgas (Abbildung 10) ähneln. Auch sind hier die intensivsten Fragmentsignale im höheren Massenbereich bei $[M+Li^+-AS]$ zu finden. Beim Mutterion bei 2043 Da und etwas weniger ausgeprägt bei 1538 Da werden jedoch Fragmentspektren erhalten, die ähnlich den He-Fragmentspektren bei 2043 Da ein schlechtes SNR aufweisen, so dass eine genauere Auswertung der hier auftretenden Fragmentsignale nicht möglich ist.

Auch bei Verwendung von Stickstoff als Stoßgas wurden das SNR und das Intensitätsverhältnis der Fragmentsignale bei 240 Da zum Mutterion zur besseren Vergleichbarkeit in Abhängigkeit des Drucks aufgetragen (Abbildung 13). Die SNR der Mutterionen bei 529 Da, 601 Da und 745 Da zeigen jeweils ein Maximum bei $8,0 \cdot 10^{-6}$ mbar, während das Intensitätsverhältnis im betrachteten Druckbereich mit zunehmendem Druck in der Kollisionszelle stetig ansteigt.

Als Kompromiss zwischen den beiden Befunden empfiehlt sich hier $1,0 \cdot 10^{-5}$ mbar als N_2 -Druck in entsprechenden CID-Experimenten, da das SNR bei $1,0 \cdot 10^{-5}$ mbar nur wenig schlechter ist als bei $8,0 \cdot 10^{-6}$ mbar, während der Unterschied im Signalverhältnis deutlich stärker ausgeprägt ist. Ist das Intensitätsverhältnis jedoch weniger interessant und das SNR als Maß für ein möglichst rauscharmes Spektrum für die durchzuführende Untersuchung wichtiger, so ist das Arbeiten mit $8,0 \cdot 10^{-6}$ mbar eine sinnvolle Alternative.

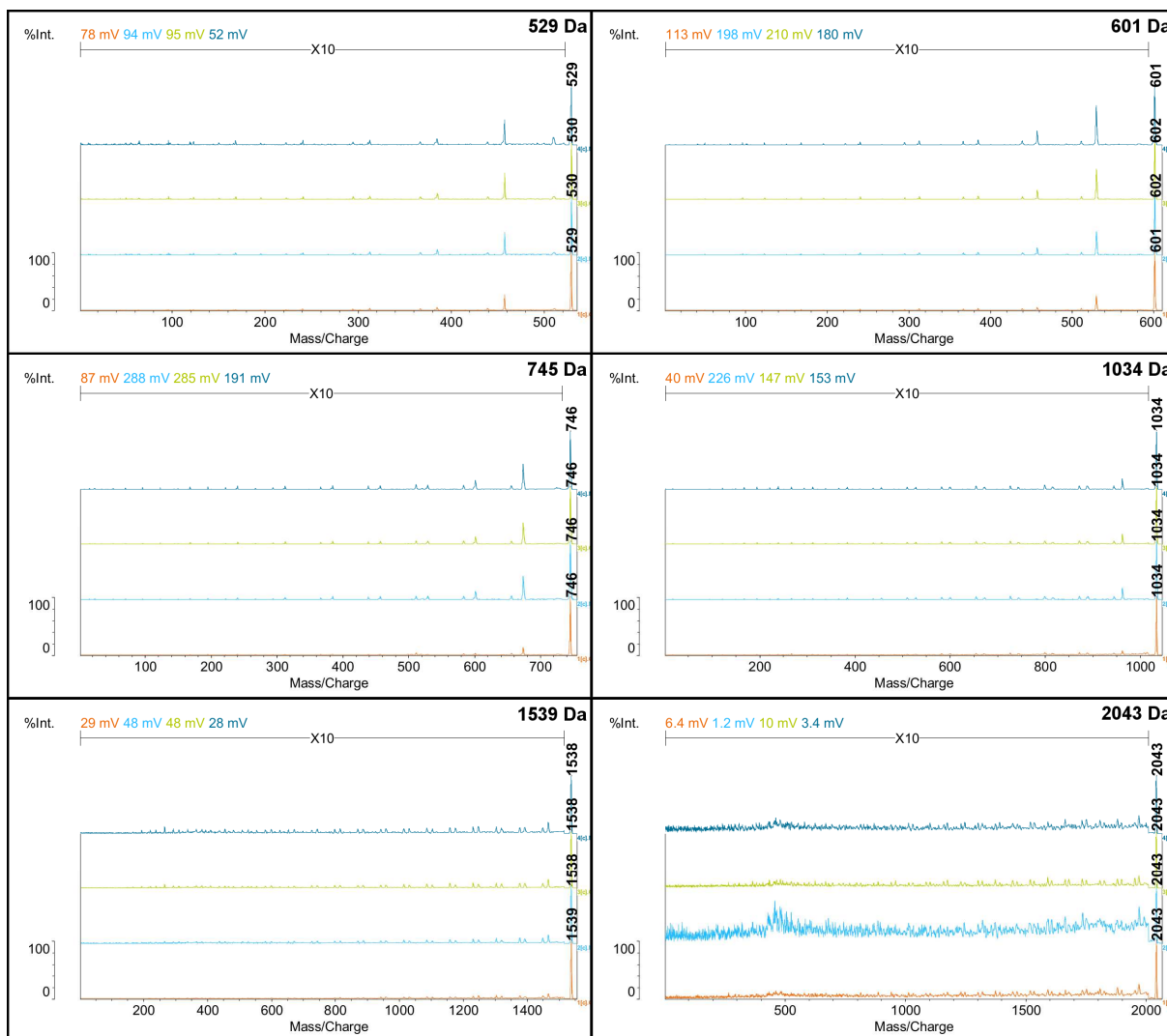


Abbildung 12. Vergleich des Einflusses der untersuchten N_2 -Drücke auf die Fragmentierung von H-PLLA-OH+Li⁺ bei den Mutterionen der angegebenen Massen: $5,0 \cdot 10^{-6}$ mbar, $6,5 \cdot 10^{-6}$ mbar, $8,0 \cdot 10^{-6}$ mbar und $1,0 \cdot 10^{-5}$ mbar.

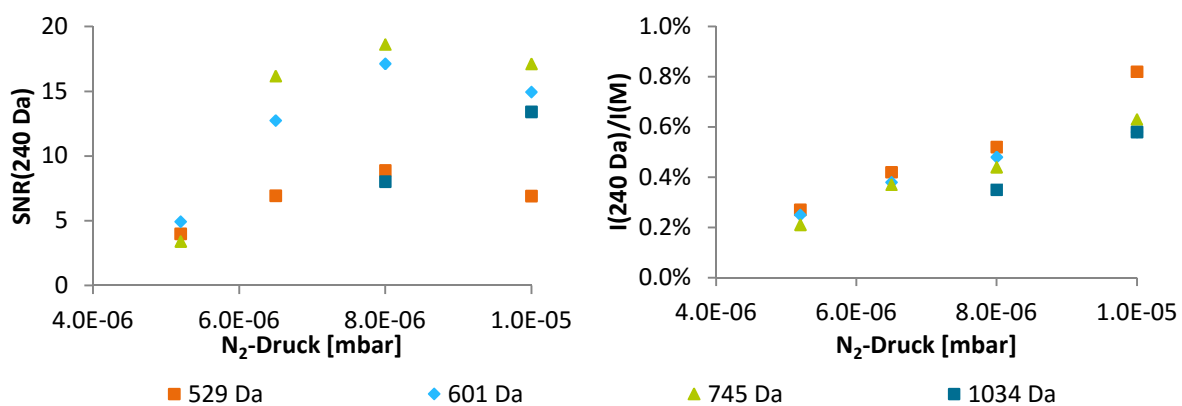


Abbildung 13. Auftragung des SNR des Fragmentsignals bei 240 Da (links) und des Intensitätsverhältnisses der Signale des Fragments bei 240 Da zum Mutterion (rechts) im N_2 -CID-Spektrum von H-PLLA-OH als Funktion des N_2 -Drucks in der Stoßzelle.

Das beobachtete Fragmentierungsverhalten in Abhängigkeit von Gas und Druck in der Kollisionszelle lässt sich zum einen durch die weiter oben beschriebene Streuung des Ionenstrahls und die Entladung der Polymerionen durch Stoß mit Gasatomen bzw. -molekülen erklären. Bei Betrachtung als harte Kugeln ähneln sich die Durchmesser der Ar-Atome und N₂-Moleküle (Tabelle 2). Da der Beitrag der jeweiligen Molekülionen zum Stoßquerschnitt πd_{AB}^2 in Gl. (6) für jedes der untersuchten Stoßgase als gleich angenommen werden kann, nimmt die Größe dieses Faktors und damit die Stoßhäufigkeit mit zunehmendem Durchmesser der Teilchen des Stoßgases zu. Dies führt zu mehr Stößen, die in einer größeren Ablenkung, aber auch in einer stärkeren Fragmentierung des Molekülions resultieren können.⁵⁵

Auch den deutlich geringeren Ionisierungsenergien (Tabelle 2) der Gase Ar und N₂ gegenüber der des He kann ein Beitrag zur verringerten relativen Signalintensität der Fragmentionen zugeschrieben werden. Die Wahrscheinlichkeit eines Ladungsübertrags während des Stoßes eines Gasteilchens und eines Molekülions mit Verlust des Ionencharakters des letzteren nimmt mit abnehmender Ionisierungsenergie des beteiligten neutralen Stoßpartners zu. Da das Molekülium oder dessen Fragmente nun keine Ladung mehr aufweisen, können sie nicht vom Reflektron zum Detektor gelenkt werden.

Nach Gl. (5) sollte bei höheren Werten für m_p die Kollisionsenergie abnehmen.⁷⁷ Damit nimmt auch der statistische Energieanteil q , der durch den inelastischen Stoß zusätzlich in das Polymerion eingebracht werden kann, ab. Diese Erhöhung der inneren Energie q des Moleküls ist für die Fragmentierung notwendig, so dass eine Abnahme der möglichen Werte von q durch eine geringere relative Stoßenergie E_{SPS} für die Abnahme der relativen Signalintensität in Abbildung 10 und Abbildung 12 mit zunehmender Masse des Mutterions ursächlich ist.

Durch die Wahl eines schwereren neutralen Stoßpartners, wie in dem hier untersuchten Fall N₂ oder Ar gegenüber He, nimmt die Stoßenergie nach Gl. (5) zu. Dies führt zu einer Erhöhung des statistischen Energieeintrags q in das beteiligte Polymermolekül, so dass die folgende Fragmentierung sehr schnell und heftig erfolgt. Die Folge wären eine große Zahl kleiner Fragmente, die so stark aus dem Ionenstrahl gestreut wären, dass sie auch durch die Refokussierung des Instruments nicht mehr ins Reflektron und letztlich auf den Detektor gelangen.^{44, 79} Auch nimmt durch eine größere Massenverteilung der Fragmentionen die Signalintensität eines einzelnen Fragmentions ab. Die geringeren relativen Fragmentintensitäten in den CID-Spektren unter Verwendung von N₂ und Ar im Gegensatz zu He könnten hierüber zu erklären sein. Möglicherweise überwiegen daher auch die höhermolekularen Fragmentationen in den mit Ar oder N₂ aufgenommenen CID-Spektren, da möglicherweise nur Mutterionen, deren interne Energie nicht zu sehr erhöht wird und die

durch den Stoß keine zu starke Ablenkung erfahren haben, innerhalb des Ionenstrahls fragmentieren. Diese Energiezunahme ohne zu große Ablenkung der Molekülionen könnte dann vielleicht nur zur Abspaltung relativ kleiner Molekülbestandteile, z. B. einer oder zweier Wiederholungseinheiten, innerhalb des ausschlaggebenden Zeitrahmens, d.h. während der Zeit zwischen Kollisionszelle und Reflektron, führen. Aufgrund der geringeren Masse des He kann dieses die Molekülionen nicht so stark ablenken wie die schwereren Gase.^{55, 77, 79}

Die Zunahme der relativen Fragmentensignalintensitäten mit zunehmendem Druck kann anhand der aus Gl. (6) entwickelten Gl. (7) erläutert werden. Bei Betrachtung von Ionen der gleichen Masse steigt die Stoßhäufigkeit mit der Teilchenanzahl des Stoßgases und damit dessen Druck, wenn die Anzahl der einfallenden Ionen als konstant angenommen wird. Nimmt die Stoßhäufigkeit zu, so nimmt auch die Anzahl derjenigen Polymerionen zu, deren innere Energie durch einen Stoß ausreichend erhöht wird und damit auch die Anzahl der fragmentierenden Moleküle. Dies führt zu der beobachteten Zunahme der relativen Fragmentintensitäten. Im Gegenzug kann jedoch das SNR bei höheren Drücken abnehmen, wenn die kinetischen Energien der Fragmentionen breiter verteilt sind. Dies folgt aus einer breiteren Verteilung der Zunahme der inneren Energie q , die mit den kinetischen Energien der Stoßpartner vor und nach dem Stoß nach Gl. (4) in Verbindung steht.

Polykohlenwasserstoffe

Da die geeigneten Fragmentierungsparameter verschiedener Polymersysteme voneinander abweichen könnten, wurde Polystyrol (PS) als Beispiel für die große Gruppe der Polykohlenwasserstoffe ausgewählt. Die Polykohlenwasserstoffe, die standardmäßig mit der MALDI untersucht werden, weisen als funktionelle Gruppe C-C- π -Elektronen auf, die als Elektronendonator mit einem geeigneten Metallkation einen Komplex bilden können und so die für die MS benötigte Ladung erhalten.

Das PSD-Spektrum des PS in Abbildung 14 weist deutlich geringere relative Signalintensitäten auf als die CID-Spektren, wobei die mit Ar und N₂ als Stoßgas erhaltenen CID-Spektren sich sehr ähneln, während das He-CID-Spektrum nochmals stärkere Fragmentintensitäten im Vergleich zum Mutterion aufweist. Sowohl die Abhängigkeit der Fragmentenspektren von den verwendeten Stoßgasen als auch der Unterschied zu den PSD-Spektren belegt, dass die ursprüngliche Annahme, dass ein Gasdruck von $5,0 \cdot 10^{-6}$ mbar in der Kollisionszelle den Bedingungen des PSD entspräche, im Falle der Fragmentierung von Polystyrol (sBu-PS-H) nicht erfüllt ist.

In allen Spektren erscheinen die Fragmente um 1 bis 2 Da zu niedrigeren Massen verschoben. Diese Verschiebung hat auch eine Veränderung der beobachteten Massendifferenz der Silberisotope 107 und 109 zur Folge, so dass für Silberaddukte der Molekülfragmente teilweise eine Massendifferenz von 3 Da statt 2 Da auftritt.

Werden die Spektren wie in Abbildung 15 ohne das Mutterion bei $m/z = 1104$ Da gegeneinander aufgetragen, so zeigt das PSD-Spektrum nahezu ausschließlich das Signal des Silberaddukts des 1,2-Diphenylpropens ($m/z = 300/303$ Da), während die CID-Spektren unter Verwendung aller untersuchten Gase deutlich höhere Signalintensitäten bei einigen Fragmentmassen aufweisen, die im PSD-Spektrum nur schwach ausgebildet sind. Allerdings ähneln sich in den Ar- und N_2 -CID-Spektren die relativen Intensitäten der Fragmentsignale untereinander, während sich die Fragmentsignale im He-CID-Spektrum anders verhalten. Auffällig ist beim Vergleich des He-CID-Spektrums mit denen der schwereren Stoßgase besonders der Unterschied in der relativen Intensität des Signals bei 90 Da (Benzylkation) zu der des Signals bei 209 Da (verschobene Masse des Ag-Addukts des Styrols) bei Vergleich des He-CID-Spektrums mit denen der schwereren Stoßgase.

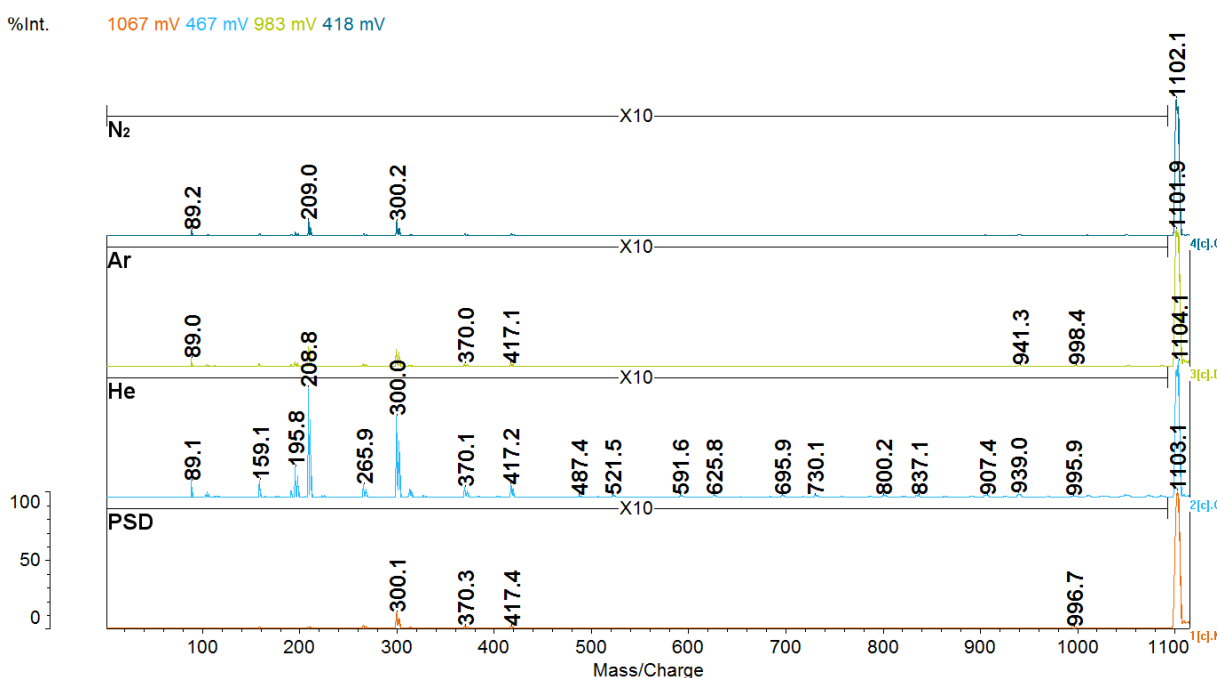


Abbildung 14. Vergleich der Fragmentspektren von sBu-PS₉-H+Ag⁺ ($m/z = 1103$ Da) für PSD, He-, Ar- und N_2 -CID. Der Druck in den CID-Experimenten betrug jeweils $5,0 \cdot 10^{-6}$ mbar, die Laserenergie war in allen Fällen LP 100 (relative Einheit, genaue Energie unbekannt).

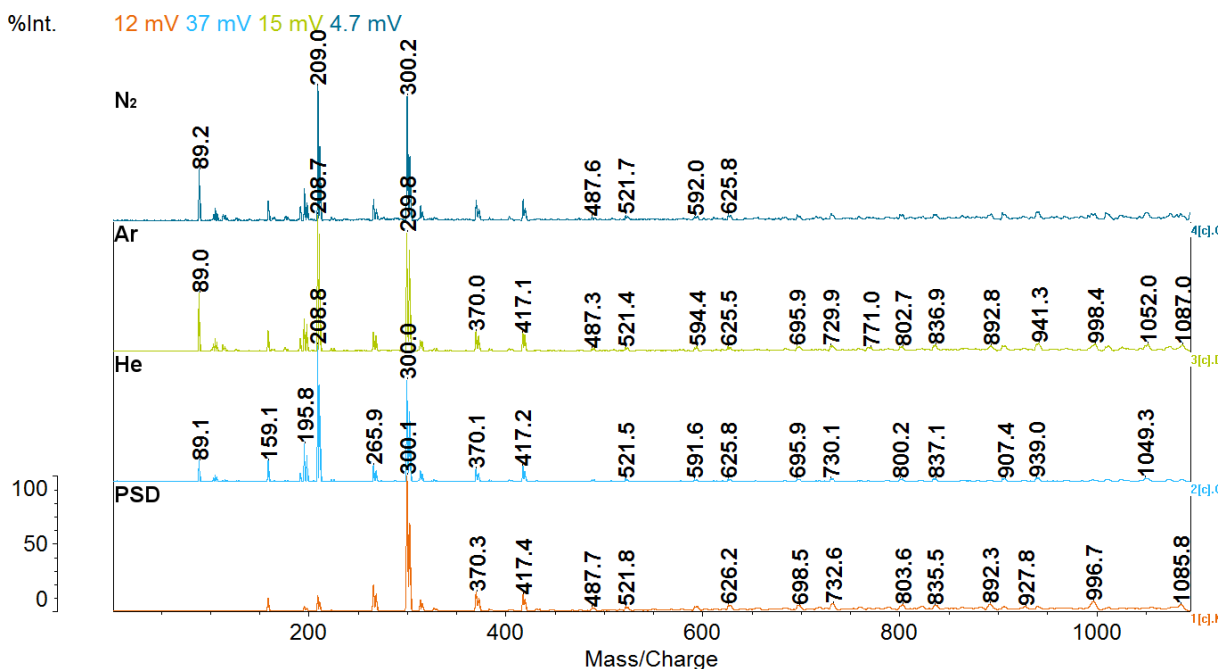


Abbildung 15. Vergleich des Ausschnitts von $m/z = 0$ bis $m/z = 1090$ Da der Fragmentspektren von sBu-PS₉-H+Ag⁺ für PSD, He-, Ar- und N₂-CID. Der Druck in den CID-Experimenten betrug jeweils $5,0 \cdot 10^{-6}$ mbar, die Laserenergie war in allen Fällen LP 100 (relative Einheit, genaue Energie unbekannt).

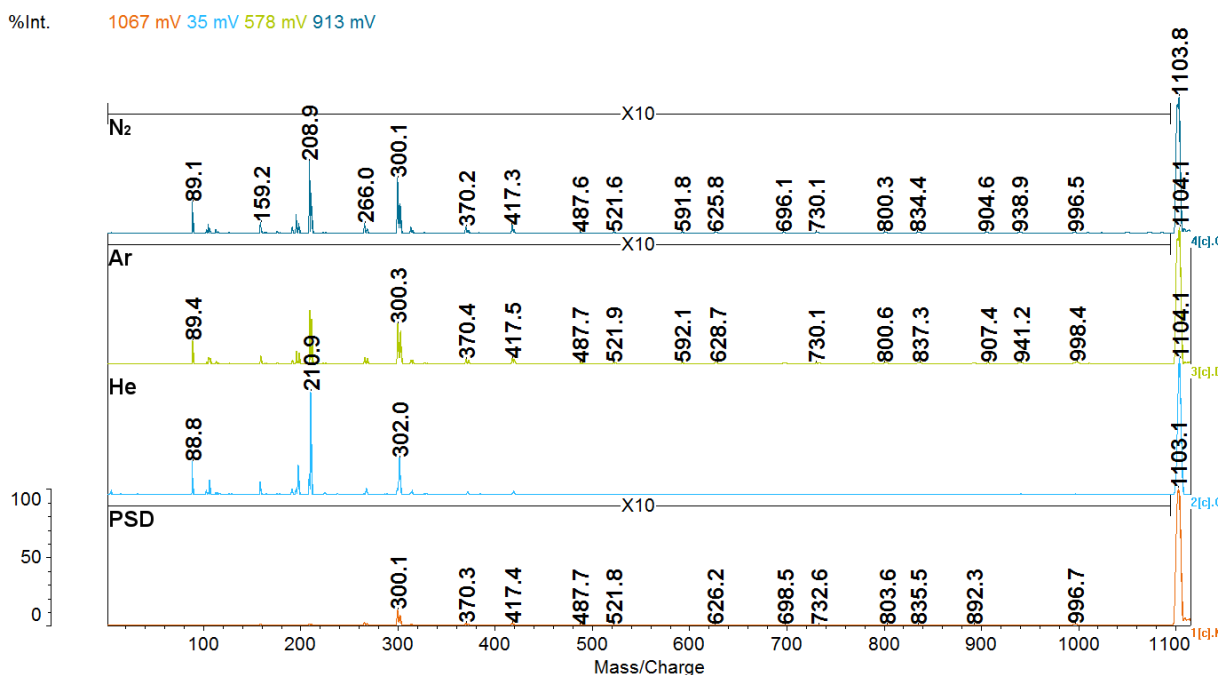


Abbildung 16. Vergleich der Fragmentspektren von sBu-PS₉-H+Ag⁺ für PSD, He-, Ar- und N₂-CID. Der Druck in den CID-Experimenten betrug jeweils $8,0 \cdot 10^{-6}$ mbar, die Laserenergie war in allen Fällen LP 100 (relative Einheit, genaue Energie unbekannt).

Da die Anwesenheit und Natur des Stoßgases einen erheblichen Einfluss auf die Spektren hat, wurde auch für PS der Einfluss verschiedener Drücke und Gase auf die Fragmentierung untersucht, um die besten Bedingungen der Fragmentierung zu bestimmen. Hierzu wurden wie bei

den Untersuchungen an Polylactid die Drücke zwischen $5 \cdot 10^{-6}$ mbar und $1,0 \cdot 10^{-5}$ mbar variiert.

Bei einem Druck von $8,0 \cdot 10^{-6}$ mbar (Abbildung 16) weisen die He-CID-Spektren die stärksten Signalintensitäten relativ zum Mutterion auf, aber auch die Ar- und N₂-CID-Spektren zeigen deutlich erhöhte relative Signalintensitäten der Fragmentionen gegenüber dem PSD-Spektrum.

Abbildung 17 zeigt, dass bei einem noch höheren He-Druck von $1,0 \cdot 10^{-5}$ mbar die Fragmentsignale 209/211 Da, die durch das Silberaddukt des Styrols verursacht werden, intensiver sind als die Mutterionen bei 1104 Da und 1311 Da. Die Fragmentspektren der Mutterionen bei 1311 Da und 1623 Da zeigen beim oben erwähnten Druck ein Fragmentsignal bei 300 Da, dessen Intensität etwa der des jeweiligen Mutterions entspricht.

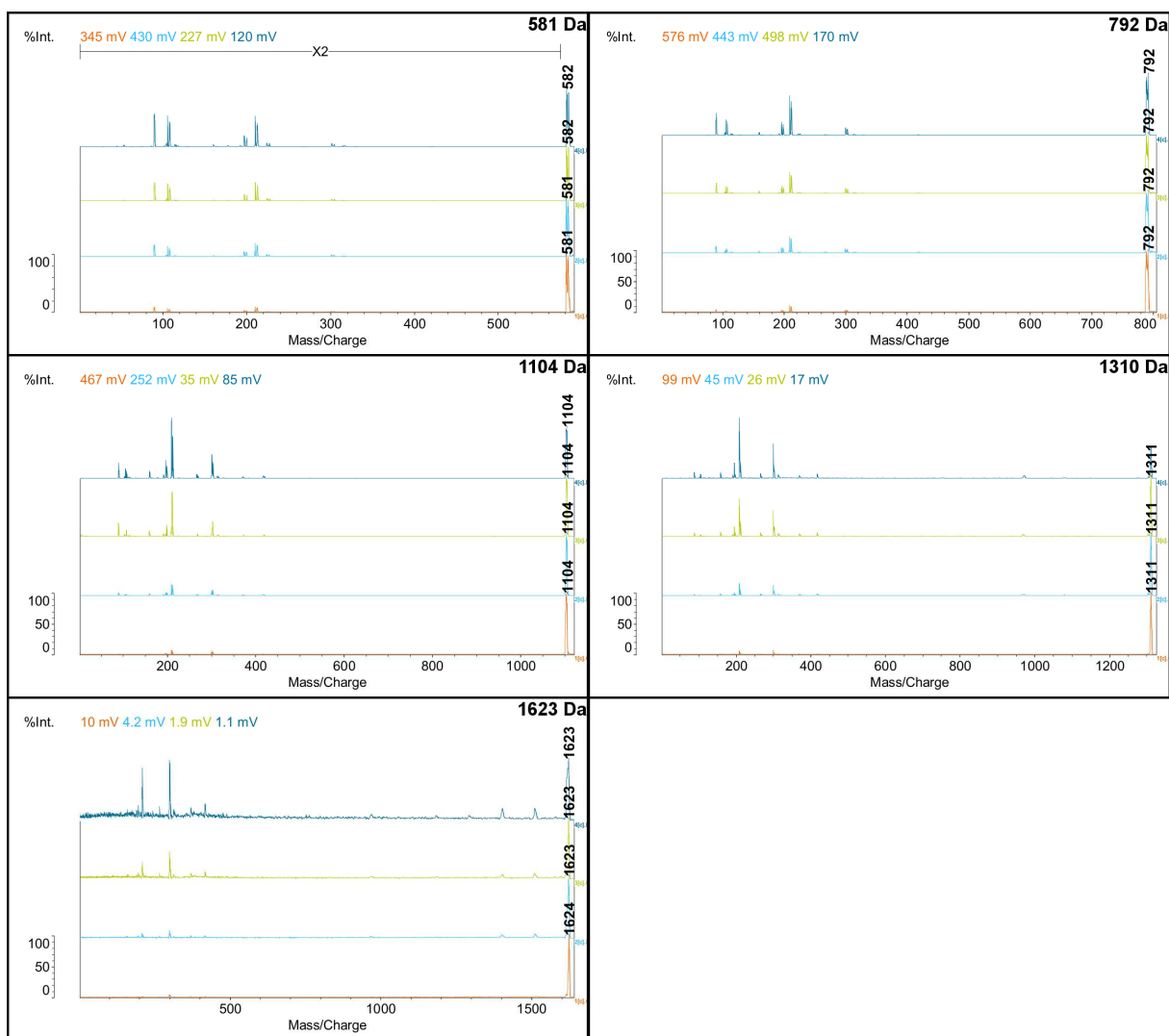


Abbildung 17. Vergleich des Einflusses der untersuchten He-Drücke auf die Fragmentierung von sBu-PS-H+Ag⁺ bei verschiedenen Massen der Mutterionen: $5,0 \cdot 10^{-6}$ mbar, $6,5 \cdot 10^{-6}$ mbar, $8,0 \cdot 10^{-6}$ mbar und $1,0 \cdot 10^{-5}$ mbar.

Zur besseren Vergleichbarkeit wurden wie schon im Fall des PLA das SNR und das Signalverhältnis eines repräsentativen Fragmentions, hier 209 Da, zum Mutterion als Funktion des Stoßgasdrucks aufgetragen (Abbildung 18). Während das Intensitätsverhältnis, wie bereits bei H-PLLA-OH beobachtet, mit zunehmendem Druck ansteigt, weist das SNR des betrachteten Fragmentsignals (209 Da) für mehrere Mutterionen ein Maximum bei entweder $6,5 \cdot 10^{-6}$ mbar (581 Da) oder $8,0 \cdot 10^{-6}$ mbar (791 Da, 1312 Da) auf. Das SNR des Mutterions bei 1104 Da weist dagegen ein Minimum bei $8,0 \cdot 10^{-6}$ mbar und ein Maximum bei $1,0 \cdot 10^{-5}$ mbar auf. Auch für 1624 Da findet sich das Maximum des SNR bei $1,0 \cdot 10^{-5}$ mbar. Die Maxima des SNR weisen demnach ähnlich dem Intensitätsverhältnis einen Trend zu höheren He-Drücken in der Kollisionszelle bei zunehmender Masse des Mutterions auf. Da dies bedeutet, dass es keine Einstellung des He-Drucks gibt, die für den gesamten betrachteten Massenbereich optimal ist, ist ein Druck von $8,0 \cdot 10^{-6}$ mbar als Kompromissbedingung für He-CID-Experimente zu empfehlen.

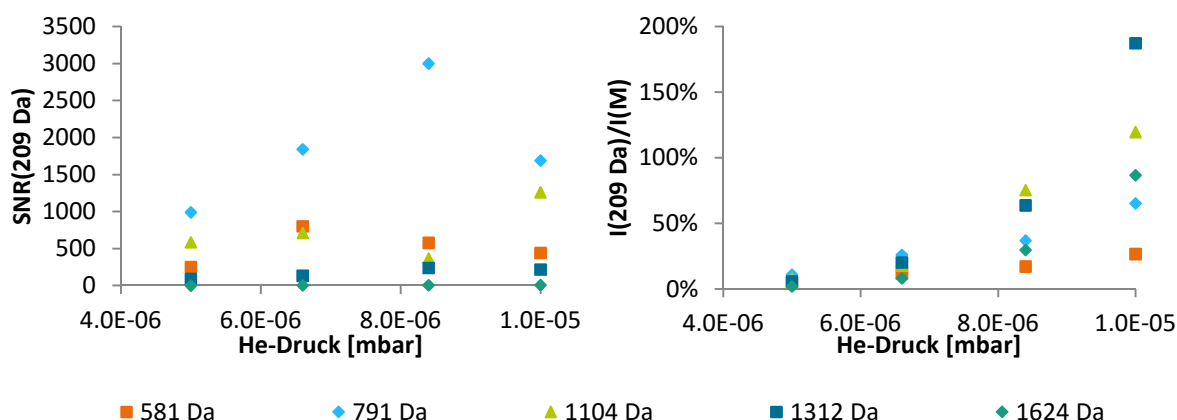
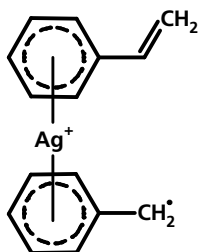


Abbildung 18. Auftragung des SNR des Fragmentsignals bei 209 Da (links) und des Intensitätsverhältnisses der Signale des Fragments bei 209 Da zum Mutterion (rechts) im He-CID-Spektrum von sBu-PS-H als Funktion des He-Drucks in der Stoßzelle.

Bei Verwendung von Ar als Stoßgas zeigt sich, wie in Abbildung 19 zu sehen, eine deutlich verringerte Intensität der Fragmentsignale gegenüber den He-CID-Spektren. Des Weiteren ist das Signal des 1,2-Diphenylpropens bei 300/303 Da ab dem Mutterion bei 1104 Da intensiver als das des Ag-Addukts des Styrols. Möglicherweise rührt dies daher, dass längere Polymerketten mehr Möglichkeiten besitzen, ein solches Dimer zu bilden. Alternativ wäre es auch denkbar, dass erst ab einer Kettenlänge von sechs Wiederholungseinheiten das Ag^+ -Ion mit den aromatischen Systemen zweier Wiederholungseinheiten einen sogenannten Sandwichkomplex (Schema 16) bilden kann. Ein solcher Komplex könnte dann trotz eines möglicherweise vollständigen Monomerunzippings der betroffenen Kette als eine dimere

Spezies detektiert werden. Da das Metallkation selbst nicht an den Fragmentierungsreaktionen beteiligt ist, werden keine zyklischen Oligomere, die durch das Metallkation verbrückt werden, gebildet.



Schema 16. Mögliche Struktur des Fragmentions 301/303 Da bei Fragmentierung eines Polystyrol-Silberaddukts.

Auch für Ar als Stoßgas wurden zum besseren Vergleich das SNR und das Intensitätsverhältnis der Fragmentensignale zum Signal des Mutterions in Abbildung 20 als Funktion des Ar-Drucks in der Kollisionszelle aufgetragen. Die Maxima des SNR verteilen sich hierbei von $6,5 \cdot 10^{-6}$ mbar bis $1,0 \cdot 10^{-5}$ mbar, während das Intensitätsverhältnis mit zunehmendem Druck ansteigt. Eine Ausnahme zeigt sich hierbei beim Mutterion bei 581 Da, bei dem ein Maximum bereits bei $8,0 \cdot 10^{-6}$ mbar auftritt. Für Ar-CID-Experimente bietet sich bei niedrigeren Massen (hier 581 Da und 791 Da) die Verwendung von $8,0 \cdot 10^{-6}$ mbar an, wohingegen bei höheren Massen $1,0 \cdot 10^{-5}$ mbar geeigneter erscheint. Als Kompromiss sollte ein Stoßgasdruck von $8,0 \cdot 10^{-6}$ mbar gewählt werden, da dies bei den Mutterionen niedrigerer Masse das Maximum des SNR im untersuchten Druckbereich darstellt und nur für das Mutterion bei 1104 Da ein Druck von $1,0 \cdot 10^{-5}$ mbar ein erheblich besseres SNR liefert.

Den Einfluss verschiedener N_2 -Drücke auf das Fragmentierungsverhalten von sBu-PS-H zeigt in Abbildung 21. Ebenso wie in den Ar-CID-Spektren in Abbildung 19 zeigen sich geringere Signalintensitäten der Fragmentionen im Vergleich zum Mutterion. Die Auftragungen der SNR gegen den N_2 -Druck in Abbildung 22 zeigen für die Mutterionen bei 1104 Da, 1312 Da und 1624 Da ein Maximum bei $8,0 \cdot 10^{-6}$ mbar, während die anderen untersuchten Mutterionen ein solches bei $1,0 \cdot 10^{-5}$ mbar aufweisen. Das Signalverhältnis steigt bei allen Mutterionen mit zunehmendem Druck an.

Die Verwendung von $8,0 \cdot 10^{-6}$ mbar als Druck in der Kollisionszelle für N_2 -CID-Experimente ist als Kompromissbedingung zu empfehlen.

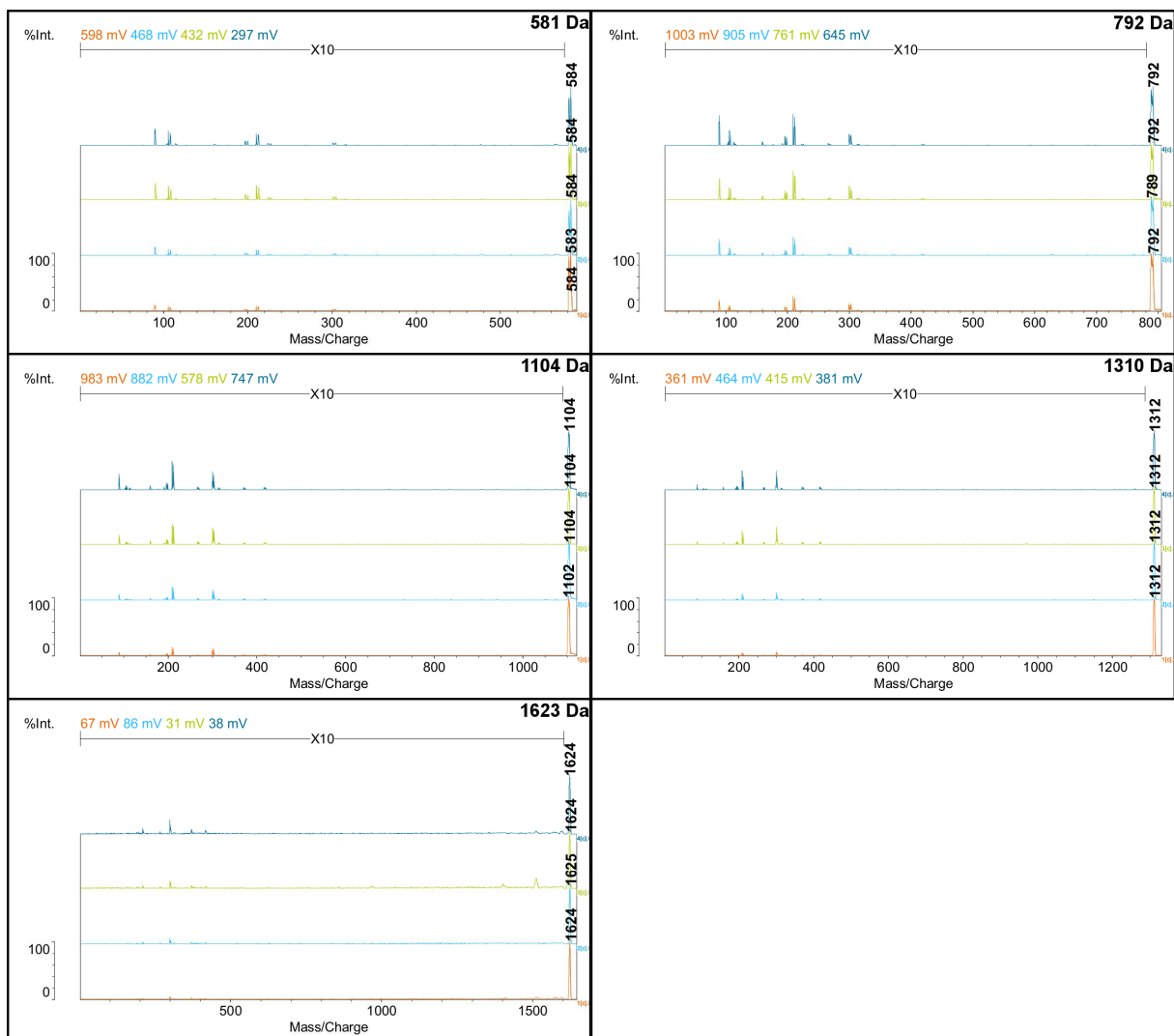


Abbildung 19. Vergleich des Einflusses der untersuchten Ar-Drücke auf die Fragmentierung von sBu-PS-H+Ag⁺ bei verschiedenen Massen der Mutterionen: $5,0 \cdot 10^{-6}$ mbar, $6,5 \cdot 10^{-6}$ mbar, $8,0 \cdot 10^{-6}$ mbar und $1,0 \cdot 10^{-5}$ mbar.

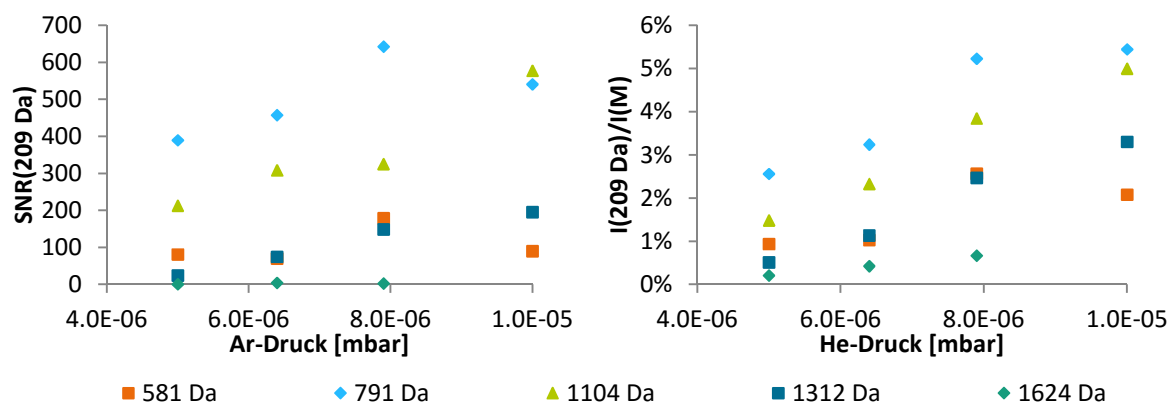


Abbildung 20. Auftragung des SNR des Fragmentssignals bei 209 Da (links) und des Intensitätsverhältnisses der Signale des Fragments bei 209 Da zum Mutterion (rechts) im Ar-CID-Spektrum von sBu-PS-H als Funktion des Ar-Drucks in der Stoßzelle.

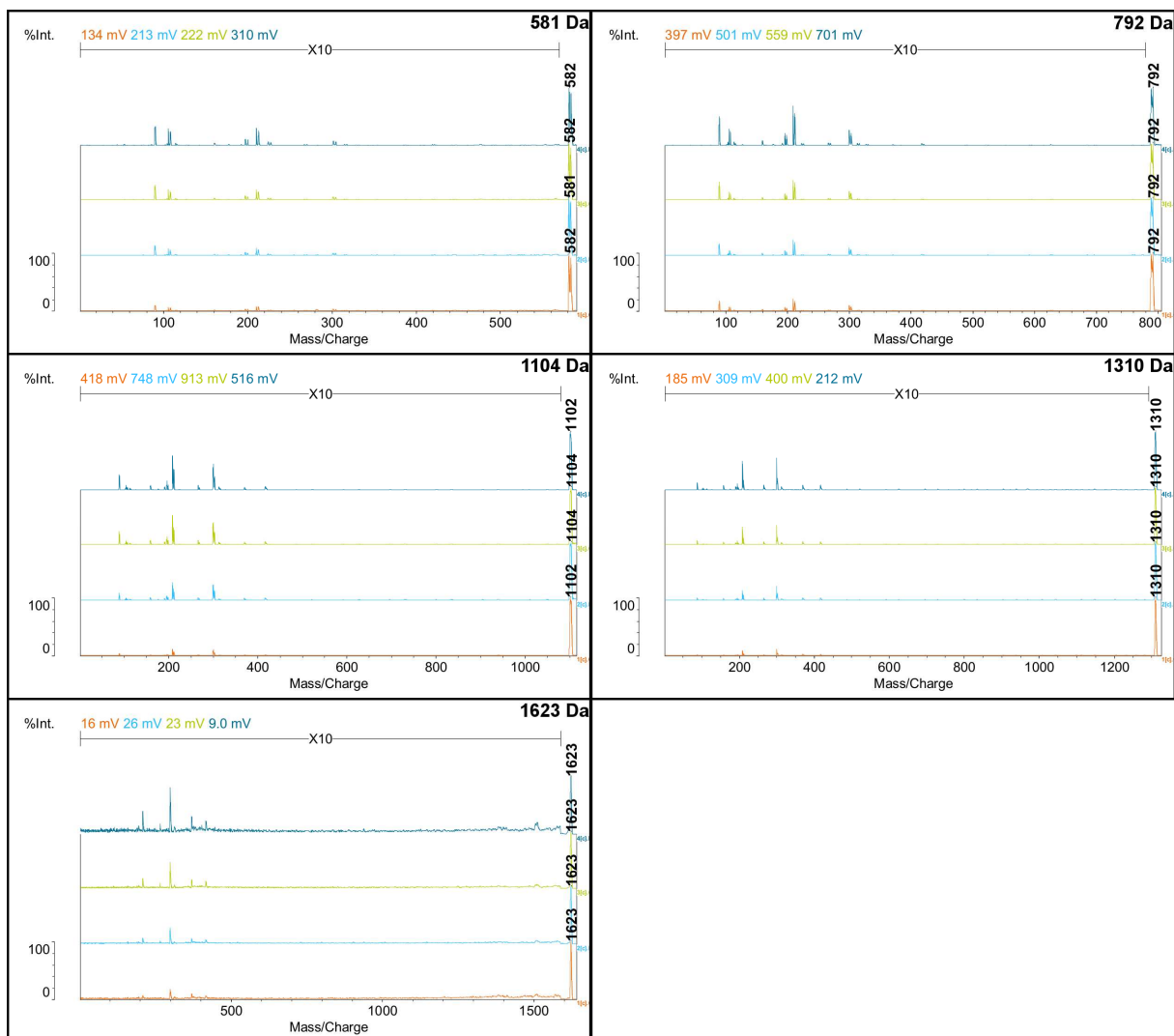


Abbildung 21. Vergleich des Einflusses der untersuchten N_2 -Drücke auf die Fragmentierung von $sBu-PS-H+Ag^+$ bei verschiedenen Massen der Mutterionen: $5,0 \cdot 10^{-6}$ mbar, $6,5 \cdot 10^{-6}$ mbar, $8,0 \cdot 10^{-6}$ mbar und $1,0 \cdot 10^{-5}$ mbar.

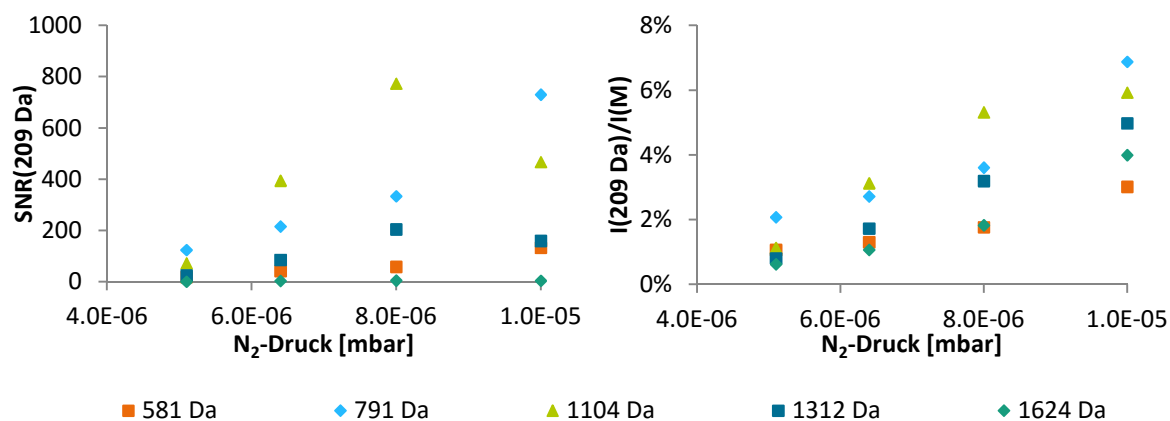


Abbildung 22. Auftragung des SNR des Fragmentsignals bei 209 Da (links) und des Intensitätsverhältnisses der Signale des Fragments bei 209 Da zum Mutterion (rechts) im N_2 -CID-Spektrum von $sBu-PS-H$ als Funktion des N_2 -Drucks in der Stoßzelle.

Vergleich der Polymersysteme

Beim Vergleich der verschiedenen Gase untereinander fällt auf, dass mit He als Stoßgas sowohl für Polystyrol als auch für Polylactid deutlich höhere Signalintensitäten der Fragmentionen relativ zur Intensität des Mutterions erhalten werden. Während für das untersuchte PLA das SNR mit steigendem Druck bei allen untersuchten Gasen ansteigt, ist im Falle des PS das SNR bei den He-CID-Experimenten deutlich besser als bei Einsatz der Stoßgase Ar und N₂. Allgemein scheint somit He als Stoßgas universeller geeignet zu sein als die anderen untersuchten Gase. Dies dürfte einerseits auf die deutlich geringere Streuung des Ionenstrahls durch Helium als durch Stickstoff und Argon als auch auf eine deutlich höhere Neutralisierungsrate durch Ladungsübertrag bei Verwendung der beiden letzteren als Stoßgase zurückzuführen sein.⁷⁷ Der Einfluss der Streuung ist über die Stoßtheorie und das RRKM-Modell gut erklärbar, da höhere Stoßenergien durch höhere Massen der neutralen Stoßpartner (Gl.(5)) einen stärkeren Anstieg der internen Energie der Polymerionen zur Folge haben kann.⁵⁴ Während dies einerseits vermehrt zur Bildung von Fragmenten führen sollte, hat dies unter den Bedingungen der Hochenergiekollision, wie sie bei Hochenergie-MALDI-CID-Experimenten vorliegen, einen sehr schnellen Zerfall des Molekülions in viele kleinere Fragmente zur Folge, welche aus dem Ionenstrahl abgelenkt werden.⁵⁵ Diese Streuung beruht vor allem darauf, dass die Bewegung des Schwerpunkts des ursprünglichen Molekülions auch nach der Kollision und dem Zerfall in mehrere Fragmente erhalten bleiben sollte, während die Bewegungsvektoren der einzelnen Bruchstücke sich hiervon deutlich unterscheiden können. Der geeignetste Druck für He-CID-Experimente hängt von der Masse des Mutterions ab. Während bei der Fragmentierung von PLA die kürzeren Oligomere ein maximales SNR bei $1,0 \cdot 10^{-5}$ mbar aufweisen, verschiebt sich dieses mit höheren Massen der Mutterionen zu niedrigeren Drücken. Das Verhalten des SNR der verschiedenen Mutterionen bei PS ist dem entgegengesetzt. Um ein gutes SNR der Fragmentensignale über einen breiteren Massenbereich des Mutterions zu gewährleisten, ist die Verwendung des Stoßgases Helium für beide Modellsysteme mit einem Druck von $8,0 \cdot 10^{-6}$ mbar zu empfehlen.

3.1.2. Einfluss des Salzes

Das zur Ionisierung der Makromoleküle zugesetzte Salz hat einen erheblichen Einfluss auf die beobachteten MALDI- und MALDI-CID-Spektren.^{21, 80} Daher wurde anhand der beiden Modellsysteme, H-PLLA-OH und sBu-PS-H, untersucht, ob und wie sich die durch Zugabe

verschiedener Salze eingebrachten Kationen auf die beobachteten Fragmentierungsmuster auswirken. H-PLLA-OH diente hierbei als Beispiel für sauerstoffhaltige Polymerketten, während sBu-PS-H stellvertretend für Polykohlenwasserstoffen mit π -Elektronen als funktioneller Gruppe steht.

Polymere mit sauerstoffbasierten funktionellen Gruppen

Eine gute Ionenausbeute bei Polymeren, die Sauerstoff in ihren Wiederholungseinheiten aufweisen, wird i.A. mit Alkalimetallsalzen erhalten.^{23, 80} Daher wurde die Auswahl der untersuchten Salze auf die Chloride des Lithiums, Natriums und Kaliums beschränkt. Einige der hierbei erhaltenen Fragmentspektren sind in Abbildung 23 zusammengestellt.

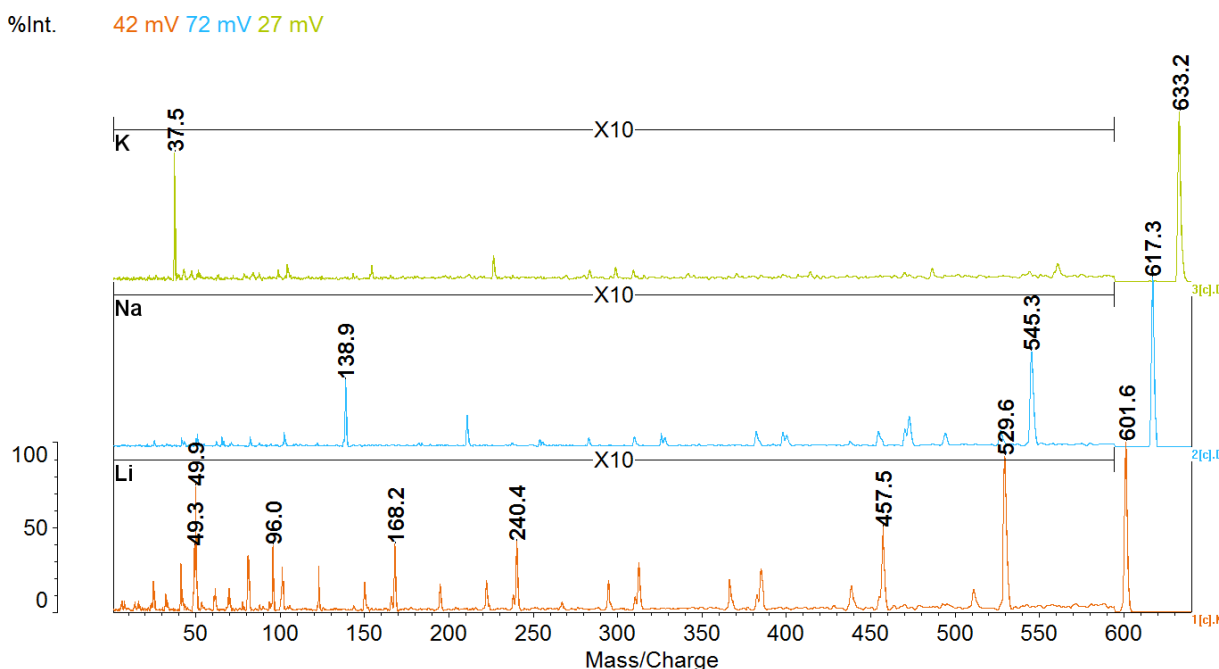


Abbildung 23. Vergleich der Fragmentspektren des Oligomers H-PLLA₈-OH mit den Adduktionen Li⁺ (m/z = 602 Da), Na⁺ (m/z = 617 Da) und K⁺ (m/z = 633 Da).

Bei Betrachtung der Fragmentspektren (Abbildung 23) ist zu erkennen, dass mehr Fragment-signale mit einem besseren Fragment-zu-Mutter-Intensitätsverhältnis bei Verwendung von LiCl als Kationisierungsmittel zu beobachten sind als bei Verwendung von NaCl oder KCl. Mit KCl werden auch bei Oligomeren niedriger Masse wie 633 Da kaum auswertbare Signale erhalten.

Unter Zugabe von NaCl werden weniger Fragmentationen, besonders im Massenbereich unterhalb von 300 Da erhalten, als bei Zugabe von LiCl. Die höchste Masse des Mutterions, bei der mit NaCl noch auswertbare Fragmentspektren erhalten wurden, war zudem bereits bei

1050 Da, während mit LiCl auch Mutterionen höherer Masse noch Spektren guter Qualität zeigten.

Bereits bei kleineren Massen des Mutterions dominiert das Kation K^+ das Fragmentspektrum des PLA. Dies deckt sich mit der abnehmenden Bindungsenergie zwischen dem Kation und dem Oligomer bei zunehmender Masse des Kations.⁸⁰ Diese lässt sich mit dem von Pearson eingeführten Prinzip der harten und weichen Säuren (HSAB, *hard and soft acids and bases*) deuten.⁸¹ Sauerstoff entspricht mit seiner geringen Atomgröße und hohen Elektronegativität einer sehr harten Lewisbase, deren Wechselwirkung mit einer Lewissäure umso stärker ist, je härter wiederum diese Säure ist. Die Härte der Lewissäuren und -basen steigt mit der Ladungsdichte.⁸² Lithium, Natrium und Kalium tragen als Kation die gleiche Ladung, jedoch nimmt die Größe von Lithium zu Kalium mit steigender Periode zu. Mit dieser Abnahme der Ladungsdichte verringert sich die Härte der Lewissäure und damit auch die Stabilität eines Komplexes basierend auf der Wechselwirkung von Alkalikation und Sauerstoff. Somit ist auch für die Untersuchungen des Fragmentierungsverhaltens von Polymeren mit Sauerstofffunktionen, analog zu den üblichen Bedingungen der MALDI-TOF-MS, die Zugabe von LiCl der von NaCl oder KCl vorzuziehen.⁸⁰

Polykohlenwasserstoffe

Polystyrol als Beispiel für Polykohlenwasserstoffe ohne Heteroatome weist mit seinen π -Bindungen jedoch Gruppen auf, die deutlich weichere Lewisbasen darstellen als die im Fall des PLA diskutierten Sauerstofffunktionen.²³ Aus diesem Grund sollten weichere Lewissäuren als die zuvor verwendeten Alkalikationen zur Komplexierung und damit zur Ionisierung geeignet sein. Da in der Literatur nahezu ausschließlich Ag- und Cu-Salze zur Adduktbildung in der MALDI von Polystyrolen verwendet werden, sollte deren Eignung auch für die MALDI-CID untersucht werden. Zudem sollte untersucht werden, ob bei Verwendung von CuCl gegenüber der von $CuCl_2$ bei dem verwendeten AXIMA TOF² Unterschiede in den Fragmentspektren beobachtet werden können. $CuCl_2$ ist, anders als CuCl, gut wasserlöslich (75,7 g/100 g Wasser⁷⁸) und könnte daher bei Eignung als Kationisierungsagens in der MALDI ebenso wie die anderen häufig verwendeten Salze (z.B. Alkalichloride, $AgNO_3$) besser in Wasser gelöst zugesetzt werden als das wasserunlösliche Kupfer(I)-chlorid (0,0047 g/100 g Wasser⁷⁸). Der Zusatz eines gelösten Salzes gegenüber der Zugabe einer Suspension liegt vor allem darin, dass selbst bei einem Ausfallen einer der Komponenten beim Mischen der unterschiedlichen Lösungen diese Komponente deutlich feiner verteilt werden sollte als dies bei der wässrigen CuCl-Suspension der Fall ist. Eine feinere Suspension sollte zu einer besseren Verteilung der

betroffenen Komponente in der Mischung führen, was eine vergleichsweise homogene Kokristallisation auf dem Probenträger ermöglichen könnte.

Abbildung 24 zeigt die MALDI-TOF-MS-Spektren der verwendeten Polystyrolprobe bei Zugabe der verschiedenen Salze. Kupfer(II)-chlorid als zugesetztes Salz weist keine doppelt geladenen Addukte auf, sondern ebenso wie die Messung mit zugesetztem Kupfer(I)-chlorid nur die einfach geladenen Adduktionen. Doppelt positiv geladene Cu(II)-Addukte müssten eine Verteilung mit einer scheinbaren Massendifferenz der Signale von 52 Da, entsprechend der halben Masse einer Styroleinheit aufweisen. Gleichzeitig wäre die gesamte Verteilung bei m/z-Werten, die nur der Hälfte der tatsächlich vorliegenden Molmasse entsprechen, zu beobachten. Die Isotopenaufspaltung der Signale aufgrund der verschiedenen Cu-Isotope (63 Da bzw. 65 Da) würde zudem statt 2 Da Differenz nur einen Massenunterschied von 1 Da aufweisen. Der Fund, dass auch mit Cu(II) nur einfach geladene Molekülonen erhalten werden, deckt sich mit den Ergebnissen von Lehmann et al.¹⁹ sowie von Zhang et al.⁸³. Erstere untersuchten die Signale der Cu(II)-Addukte von Polystyrol zudem mit Hilfe hochauflösender Fouriertransformation-Ionencyclotron-Massenspektrometrie und konnten so zeigen, dass es sich tatsächlich um $[\text{PS}+\text{Cu}^+]$ -Addukte handelt und nicht um $[\text{PS}-\text{H}+\text{Cu}^{2+}]$ -Addukte.⁸³ Die Bildung der monovalenten Cu^+ -Ionen geschieht durch eine Redoxreaktion der Matrixmoleküle mit den Cu^{2+} -Ionen⁸³ oder durch Reduktion der bivalenten Cu^{2+} -Ionen mit freien Elektronen²² in der Gasphase. Die freien Elektronen entstehen dabei durch photoelektrische Emission aus dem Metalltarget.⁸³

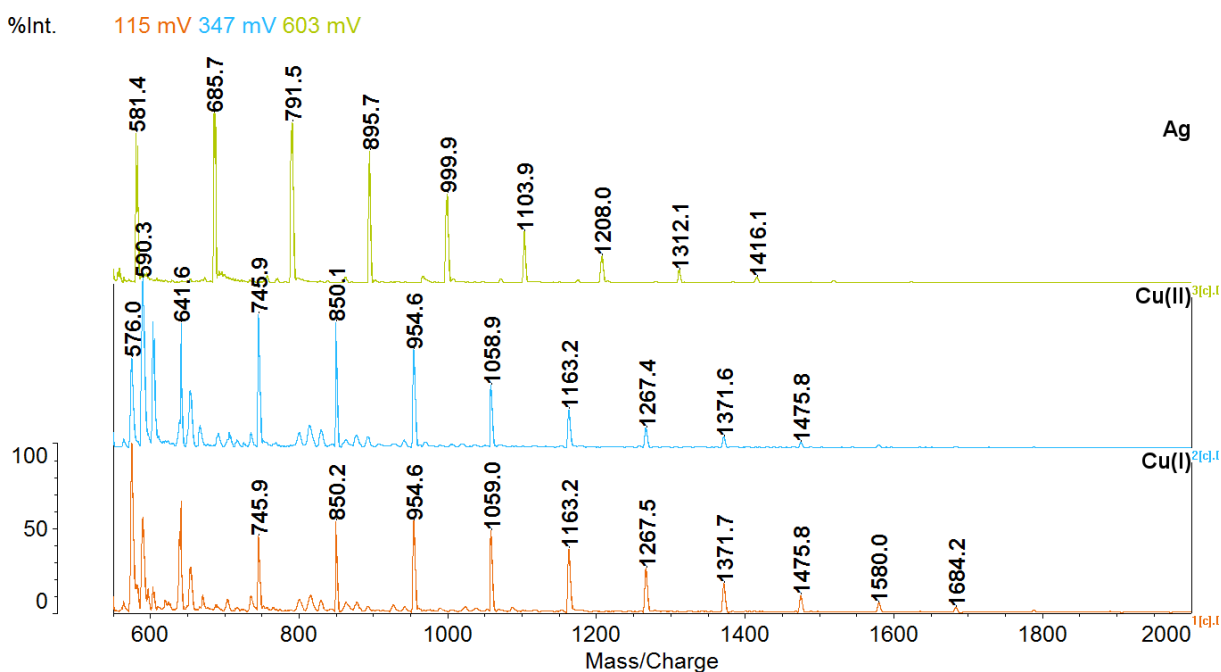


Abbildung 24. Vergleich der MALDI-TOF-MS-Spektren des untersuchten sBu-PS-H bei Zugabe unterschiedlicher Kationen (Cu^+ , Cu^{2+} , und Ag^+).

Die höheren Intensitäten der PS-Signale nach Zusatz von Kupfer(II)-chlorid gegenüber der Zugabe von Kupfer(I)-chlorid (Abbildung 24) ist auf die homogenere Verteilung des Salzes in der Analyt-Matrix-Lösung zurückzuführen, wenn das Salz in Lösung statt als Suspension zugesetzt wird. Da 1,4-Dioxan und Wasser vollständig miteinander mischbar sind und das zugesetzte Wasservolumen relativ gering war, kam es auch nicht zu einem Ausfällen einzelner Komponenten oder einer Phasentrennung.⁷⁸

Da die eingesetzten Salzlösungen die gleiche Massenkonzentration aufwiesen und somit im Falle des CuCl_2 weniger Cu ins System eingebracht wird als im Falle des CuCl ist auch auszuschließen, dass die erhöhte Intensität der unter Zugabe von Cu(II)-chlorid erhaltenen MALDI-TOF-MS-Spektren auf eine erhöhte Stoffmenge zurückzuführen ist. Stattdessen gibt es vermutlich einen Einfluss der Verfügbarkeit der Ionen und der Einfachheit der Kokristallisation des Salzes mit der Matrix.

Bei Zugabe von Silber(I)-nitrat ist die Signalintensität der Adduktionen jedoch nochmals gegenüber der der Kupfersalze gesteigert und zudem neigen letztere verstärkt zur Ausbildung von Matrixclustern im Massenbereich zwischen 500 und 1000 Da.⁸⁴ Da diese Cluster mit den Signalen der Polymerionen überlagern können, ist Silber(I)-nitrat besser für die Verwendung in MALDI-TOF-MS-Untersuchungen geeignet als die beiden verwendeten Kupfersalze. Dies deckt sich auch mit der Erwartung nach dem HSAB-Prinzip, da Ag^+ aufgrund seiner geringeren Ladungsdichte eine weichere Lewisäure ist als Cu^+ . Dies führt zu einer besseren Komplexierung der π -Elektronen des Polystyrols und damit zu einer effizienteren Ionisierung. Die Betrachtung der Fragmentspektren, wie in Abbildung 25 exemplarisch für das Oligomer $\text{sBu-PS}_6\text{-H}$ gezeigt, zeigt keinen signifikanten Unterschied zwischen den unter Zusatz der Kupfersalze erhaltenen Fragmentspektren.

Hingegen sind deutliche Unterschiede beim Vergleich dieser beiden mit dem Fragmentenspektrum des entsprechenden Ag^+ -Addukts zu beobachten. Diese sind zuvorderst durch die Massendifferenz und das Isotopenmuster der unterschiedlichen Kationen begründet. Die Massenverschiebung der Adduktionen lässt jedoch auch Rückschlüsse auf die Natur der nicht verschobenen Signale, wie z.B. bei 90 Da, 104 Da oder 114 Da, zu. Da diese nicht durch die Masse des Metallkations beeinflusst werden, weisen sie offenbar kein Metallkation auf. Somit muss das Kohlenstoffgerüst selbst die notwendige positive Ladung tragen. So korrespondiert das Signal bei 90 Da vermutlich zu C_7H_7^+ , dem Benzylkation, während das schwächere Signal bei 104 Da auf die Bildung eines Styrolkations, C_8H_8^+ , zurückzuführen wäre. Zudem sind beide Signale im Ag^+ -Spektrum deutlich stärker ausgeprägt als in den Spektren, die nach Zugabe der Kupfersalze erhalten wurden. Dies zeigt sich auch in der Auftragung der relativen Signalflächen der Fragmente zum Mutterion in Abbildung 26. Dies deutet darauf hin, dass das

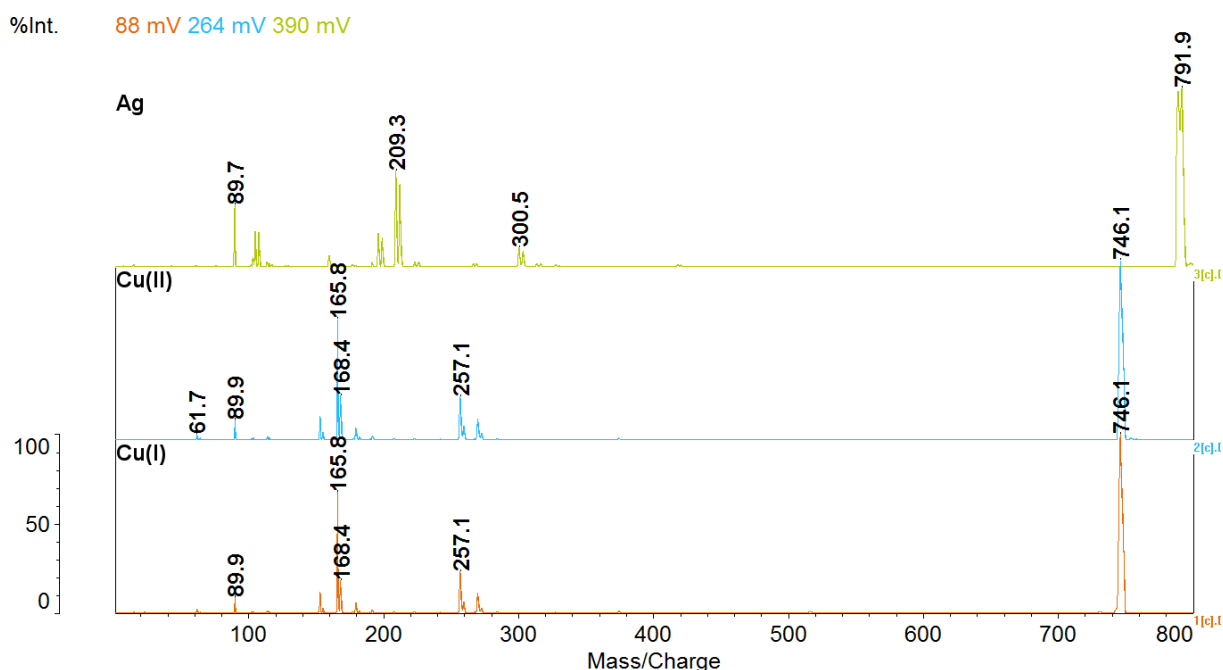


Abbildung 25. Vergleich der Fragmentspektren des Oligomers sBu-PS₆-H mit den Adduktionen Cu⁺ (m/z = 746 Da), Cu²⁺ (m/z = 764 Da) und Ag⁺ (m/z = 792 Da).

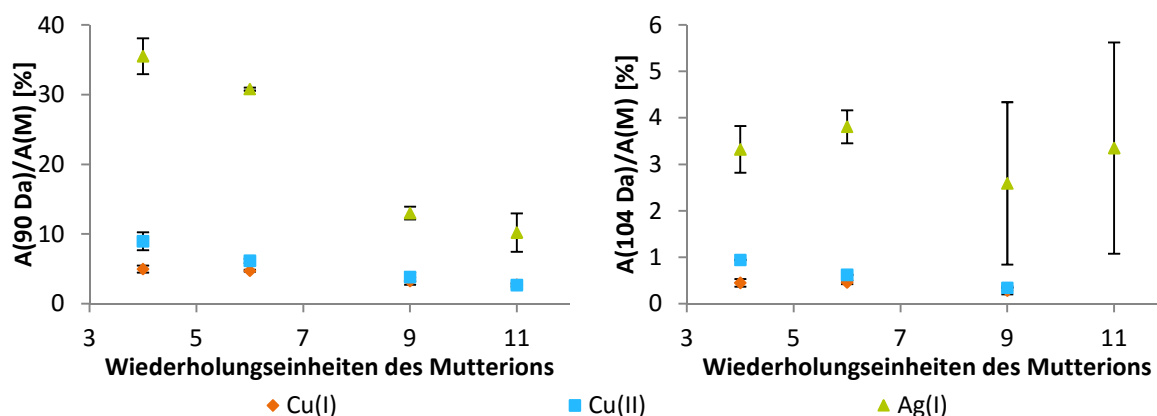


Abbildung 26. Vergleich der relativen Signalfächen der Fragmente bei m/z = 90 Da und 104 Da bei Einsatz von Cu(I), Cu(II) und Ag(I) als kationisierendes Agens.

zugesezte Metallkation einen Einfluss auf die Fragmentierung besitzt, der jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht genauer untersucht wurde.

Darüber hinaus ist das Signal bei 160 Da nur im Falle des fragmentierten Silberaddukts zu sehen, weist jedoch nicht das zu erwartende Isotopenmuster auf, das, bedingt durch die Isotope 107 und 109 des Silbers, zu erwarten wäre. Dieses Fragment, ein Carbeniumion der Struktur [C₄H₉-Styrol], ist in den mit Cu erhaltenen CID-Spektren nicht zu sehen. Jedoch sind in letzteren auch die Adduktionen der butyltragenden Monomereinheit bei 222/224 Da deutlich schwächer ausgeprägt gegenüber dem Signal des Adduktes des Monomers bei

166/168 Da als in den CID-Spektren des Ag-Adduktes ($m/z = 209/211$ Da bzw. 266/268 Da). Die Unterschiede in den Adduktionen des Monomers sind möglicherweise auf unterschiedliche bevorzugte Komplexierungspositionen zurückzuführen. So könnte Ag^+ die Polymerkette bevorzugt in der Nähe der Kettenenden komplexieren, während das kleinere Cu^+ stärker in Richtung der Kettenmitte tendiert. Findet die Bildung der Carbeniumionen bei der Fragmentierung in der Nähe der komplexierten Metallkationen statt, könnte dies auch die Unterschiede in der Bildung des Fragments bei 160 Da erklären.

Die Carbeniumionen, die möglicherweise zur Strukturaufklärung beitragen können, treten im Falle des Silberspektrums intensiver auf. Das Isotopenverhältnis des Silbers ist mit 1:1 (107/109 Da) gegenüber dem 2:1 (63/65 Da) des Kupfers möglicherweise etwas ungünstiger. Bei letzterem ist das leichtere Isotop prominenter, was bei gleicher Anzahl der Fragmentionen zu einer höheren Intensität des korrespondierenden Signals und somit zu einem besseren SNR führen sollte. Andererseits ist Silber(I)-nitrat den untersuchten Kupfersalzen mit Blick auf die verstärkte Matrixclusterbildung der Kupfersalze in den MALDI-TOF-MS-Spektren als Kationisierungsagens in der MALDI-TOF-CID vorzuziehen.

3.1.3. Fazit

Die Wahl des Kollisionsgases, dessen Druck und die Art des zugesetzten Salzes haben einen ausgeprägten Einfluss auf das Fragmentierungsverhalten der Polymere. Der Einfluss des Drucks auf das SNR bei CID-Experimente ist von der Masse des fragmentierten Mutterions abhängig. Helium als Stoßgas gibt sowohl für PLA als auch für PS die Fragmentspektren mit den höchsten Intensitäten relativ zum Mutterion, was auf stärkere Verluste des Ionenstrahls durch Streuung und Neutralisation bei Einsatz von Argon oder Stickstoff zurückzuführen sein dürfte.⁶¹ Das Intensitätsverhältnis des betrachteten Fragmentsignals zum Mutterionensignal zeigt für beide Polymersysteme einen stetigen Anstieg mit zunehmenden Druck und einem daraus resultierenden beobachteten Maximum bei $1,0 \cdot 10^{-5}$ mbar. Das Maximum des SNR verschiebt sich bei PLA gegenläufig zum PS von $1,0 \cdot 10^{-5}$ mbar für kurzkettige Oligomere zu $6,5 \cdot 10^{-6}$ mbar für die längerkettigen. Als Kompromissbedingung für He-CID-Experimente wurde daher für beide Systeme ein Druck von $8,0 \cdot 10^{-6}$ mbar identifiziert.

Als Kationisierungsagens für Polylactide ist von den untersuchten Alkalichloriden Lithiumchlorid am besten geeignet, da diese Spektren die höchsten Signalintensitäten bei gleichzeitig deutlich ausgeprägter Fragmentverteilung aufweisen. Bei Polystyrol bietet sich Silber(I)-nitrat an. Die Qualität der Fragmentspektren unterscheidet sich nur wenig von denen des Kupfer(I)- bzw. Kupfer(II)-chlorids, jedoch kann mit Silbernitrat eine höhere Intensität des Mutterions

bei gleichzeitig deutlich verringerter Intensität der Matrixcluster im MALDI-TOF-MS-Spektrum (Abbildung 24) erreicht werden. Als Kationisierungsagens in der MALDI-CID sind demzufolge die gleichen Kationen wie in der konventionellen MALDI zu bevorzugen.

Zusätzlich wurden in den Fragmentspektren der mit Kupfer bzw. Silber dotierten Polystyrole unterschiedliche relative Signalintensitäten der Carbeniumionen bei 90 Da bzw. 104 Da gefunden. Dies ist vermutlich ein Effekt des Metallkations, das die Bildung dieser Fragmente beeinflusst.

3.2. Einfluss der Endgruppe auf die Fragmentierung

Nachdem die Bedingungen für die Aufnahme der MALDI-CID-Spektren optimiert wurden, sollte im nächsten Schritt untersucht werden, ob und welche neuen Informationen aus MALDI-CID-Spektren im Vergleich zu den üblichen MALDI-Spektren erhalten werden können. Eine wichtige Frage hierbei war, ob und wie isomere Endgruppen die Fragmentierung beeinflussen.

3.2.1. Polylactide

Bevor der Einfluss unterschiedlicher Endgruppenisomere auf das Fragmentierungsverhalten von Polylactiden (PLA) betrachtet wird, soll an dieser Stelle beispielhaft das Fragmentspektrum des Polymilchsäureoligomers H-PLLA₈-OH, das in Abbildung 27 wiedergegeben ist, diskutiert werden.

%Int. 41 mV[sum= 18147 mV] Profiles 1-441 Smooth Av 150 -Baseline 100

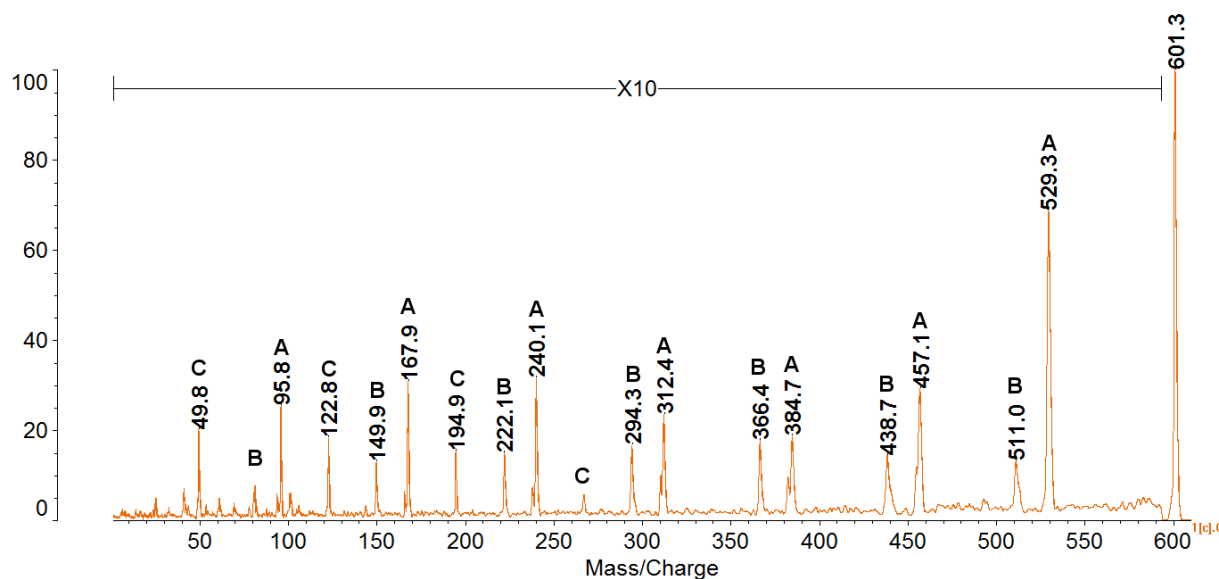


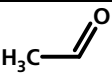
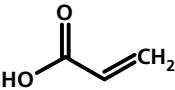
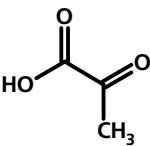
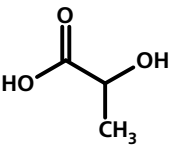
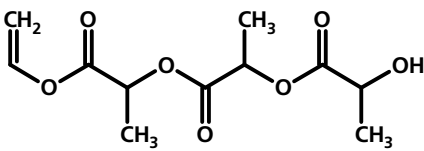
Abbildung 27. MALDI-CID-Spektrum von H-PLLA₈-OH+Li⁺ (m/z = 601 Da).

Im MALDI-CID-Spektren sind drei Fragmentserien zu sehen, von denen die Serien A und B, die in Tabelle 3 ausgewiesen sind, auf eine Fragmentierung nach Schema 2 auf Seite 20 ($R^1=R^2=H$) zurückzuführen sein dürften. Serie B entstammt hierbei dem α -Kettenende, das die Säurefunktion trägt, während das alkoholische ω -Kettenende Serie A bildete. Diese beiden Serien A und B sind komplementär, dennoch unterscheiden sich die Signalintensitäten der Fragmentationen teilweise deutlich, wobei Serie A jeweils das stärkere Signal des Paares bildet. Zu erwarten wäre, dass diese Fragmentserien, wenn sie nur durch statistische Spaltung entstünden, in annähernd gleicher Intensität auftreten. Die Bevorzugung der Serie A gegenüber der Serie B lässt sich nach Untersuchungen an PLA mit Acrylsäure- ω -endgruppe von De Winter et al. darüber erklären, dass bei einem statistischen Kettenbruch nach Schema 2 die ursprünglichen Kettenenden an das Metallkationen koordiniert bleiben und anschließend analog zu Schema 2 sukzessive Acrylsäureeinheiten (72 Da) eliminiert werden.^{60, 85} Dieses Monomerunziping in der Kettenmitte bedeutet, dass die Bildung der Serie A hier eine erhöhte statistische Bildungswahrscheinlichkeit gegenüber der Serie B aufweist. Die Acrylsäureaddukte erscheinen im Spektrum bei etwa 80 Da.

Da die Fragmente der Serie A auch durch die Eliminierung von Acrylsäureeinheiten innerhalb der Kette entstehen können, ist eine Aussage über das Vorliegen einer freien Alkoholfunktion am ω -Kohlenstoff nur möglich, wenn keine andere Serie dem widerspricht.⁶⁰ Da in dieser Arbeit jedoch höhere Kollisionsenergien verwendet wurden als in der Untersuchung von De Winter et al.,⁶⁰ ist das Vorliegen eines radikalischen Mechanismus, wie von Kopinke et al.⁶¹ unter den Bedingungen des thermischen Abbaus von Polylactiden beschrieben, wahrscheinlicher. Kopinke et al. beschrieben neben den radikalischen Mechanismen (Schema 3, S. 21) allerdings ebenfalls Umlagerungen, die wie bei De Winter et al. über zyklische Übergangszustände verlaufen.

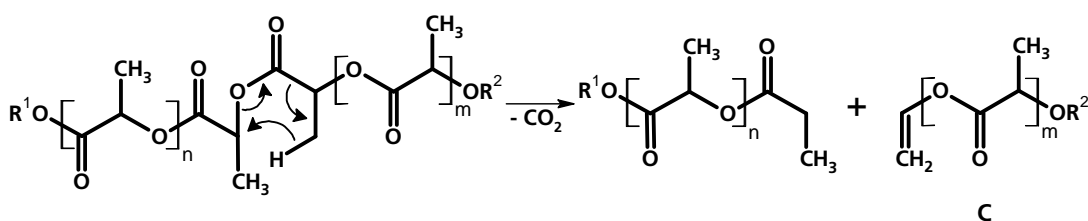
Bei Betrachtung der Fragmentierung als radikalische Reaktion wie in Schema 3 auf Seite 21 gehen die Serien A und B auf die korrespondierenden Radikale A^* und B^* zurück. Diese Radikale können direkt aus einem homolytischen Bruch der Esterbindung hervorgehen. Die so erhaltenen sekundären Alkyl- und Carboxylradikale sind stabiler als die Radikale, die durch Bruch der Bindung zwischen dem Estersauerstoff und dem Carboxylkohlenstoff gebildet werden. Letztere bzw. die ihnen entsprechenden stabilen Moleküle weisen jedoch eine identische Masse wie die stabilen Moleküle der Serie B bzw. nur eine Massendifferenz von 2 Da gegenüber den zu der Radikalspezies A^* korrespondierenden stabilen Molekülen auf und sind, bedingt durch die Auflösung der Spektren, nicht als eigenständige Serien im Fragmentspektrum des H-PLLA-OH zu erkennen. Nach De Winter et al. erlaubt Serie B in Niederenergie-CID-Experimenten einen sicheren Rückschluss auf die Endgruppe R^1 . Ob dies

Tabelle 3. Zusammenstellung der wichtigsten Fragmente des H-PLA₈-OH+Li⁺ (m/z = 601 Da).

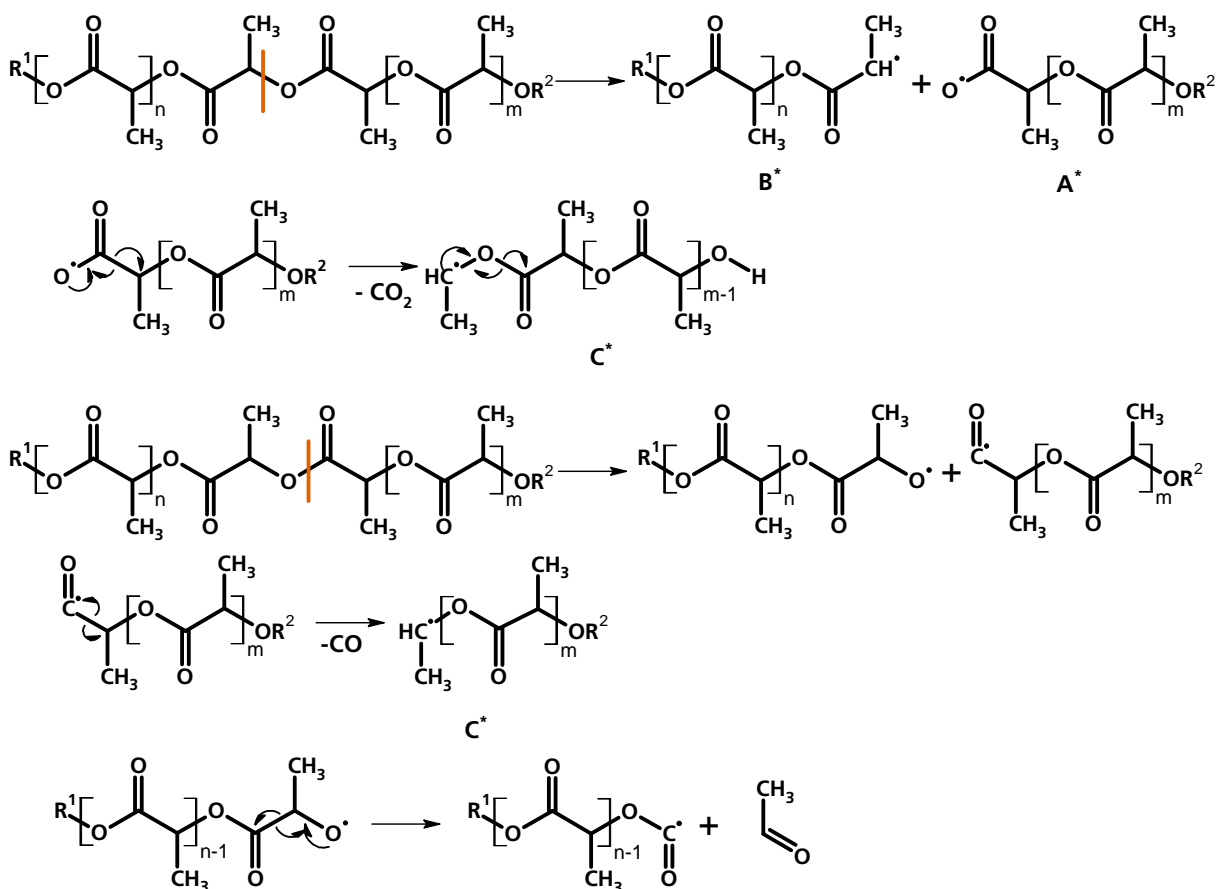
Masse des Fragmentions [Da]	Struktur	Serie
50		C
80		B
94		A'
96		A
123	267 Da - 2 AS	C
150	M - LA - 5 AS	B
168	M - 6 AS	A
195	267 Da - AS	C
222	M - LA - 4 AS	B
240	M - 5 AS	A
267		C
294	M - LA - 3 AS	B
312	M - 4 AS	A
366	M - LA - 2 AS	B
385	M - 3 AS	A
439	M - LA - AS	B
457	M - 2 AS	A
511	M - LA	B
529	M - AS	A

auch unter den in dieser Arbeit verwendeten hohen Stoßenergien zutrifft, ist an dieser Stelle jedoch nicht abschließend zu klären, da diese höheren Kollisionsenergien möglicherweise zusätzliche Fragmentierungswege ermöglichen, durch die weitere Informationen über die Mikrostruktur der Polymere erhalten werden könnten.⁴⁷

Dieser Einfluss der Kollisionsenergie auf das Fragmentierungsmuster könnte die Ursache für das Auftreten der in der Literatur der CID noch nicht beschriebenen Serie C in Abbildung 27 sein, die mit ihren möglichen Strukturen ebenfalls in Tabelle 3 gezeigt ist. Auch diese Serie kann, analog den Serien A und B in Schema 2 über einen sechsgliedrigen Übergangszustand erklärt werden. Hierbei werden durch Abspaltung eines CO₂-Moleküls aus einer Esterbindung in der Kettenmitte und durch Übertragung des Wasserstoffatoms vom β-Kohlenstoff der betroffenen Monomereinheit zum α-Kohlenstoff der benachbarten Wiederholungseinheit Vinylestergruppen gebildet, wie sie für die Serie C in Schema 17 gezeigt sind.



Schema 17. Fragmentierung von PLA unter Bildung eines Fragments der Serie C (Vinylester).



Schema 18. Radikalische Fragmentierung von PLA unter Bildung von Fragmenten der Serie C* (Alkylradikal in α-Stellung zur Carboxylgruppe) und des massengleichen ω-ständigen Carbonylradikals (R¹ = R² = H)..

Alternativ ist die Bildung über einen Radikalmechanismus möglich, analog dem thermischen Abbau nach Kopinke et al., wie in Schema 3d und e (S. 21) gezeigt ist. An die Spaltung schließt sich eventuell die Eliminierung eines Wasserstoffatoms an. Zur besseren Übersicht sind diese Mechanismen zur Entstehung der radikalischen Spezies C* und der massengleichen ω -ständigen Carbonylradikale in Schema 18 reproduziert.

Die anhand des Umlagerungsmechanismus zur Bildung der Serie C (Schema 17) ebenfalls zu erwartende komplementäre Fragmentserie mit terminaler Propionsäure unterscheidet sich von der Serie B nur durch zwei zusätzliche Wasserstoffatome. Diese Fragmentserie ist mit der in Abbildung 27 verwendeten Glättung nur als Schulter der Signale der Serie B zu sehen, wie in Abbildung 28 am Beispiel des Signals $m/z = 511$ Da zu erkennen ist. Wird die Glättung jedoch reduziert, erscheint ein schwächeres Signal bei 513 Da, dass dem der Serie C komplementären Fragment entsprechen könnte. Die Glättung des Messsignals dient zur Reduktion des Untergrundrauschens und damit der Verbesserung des SNR. Dies wird sowohl durch eine hohe Anzahl an Messungen als auch auf rechnerischem Weg erreicht. In letzterem Fall führt die Glättung zu einem verbesserten SNR, jedoch auf Kosten der Auflösung.⁸⁶ Dies führt zu den in Abbildung 28 gezeigten Unterschieden bei Auswahl verschiedener Glättungsparameter.

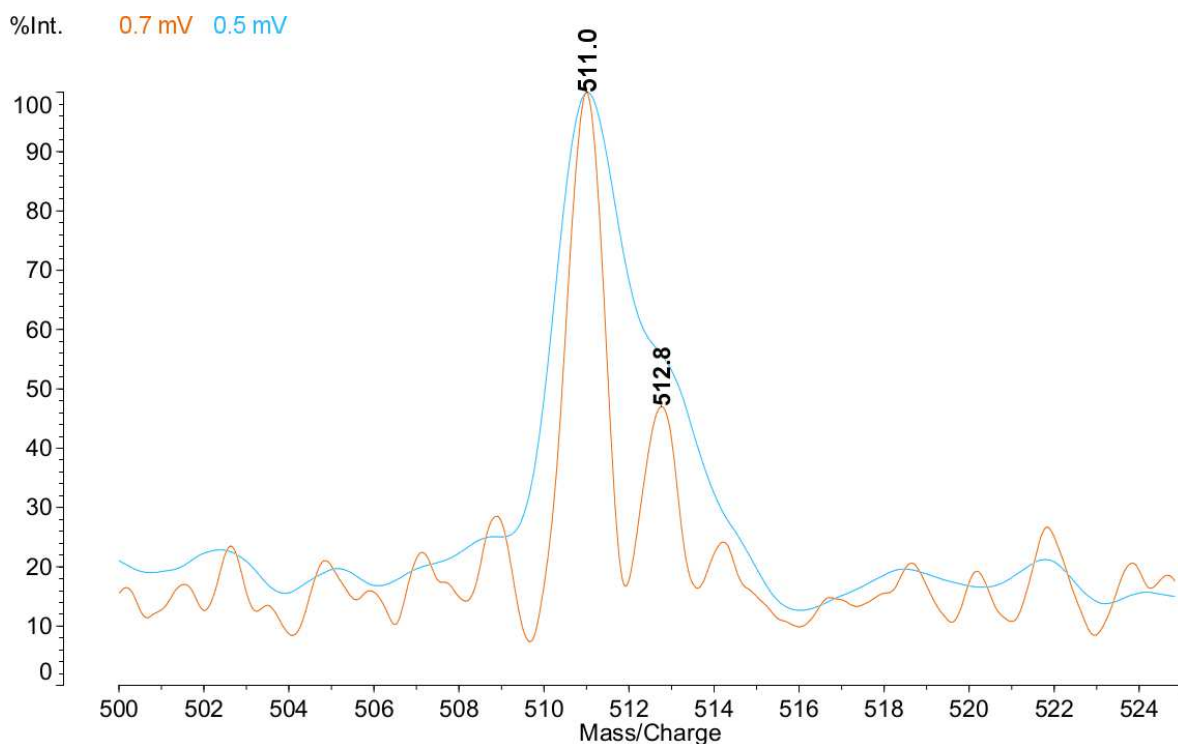


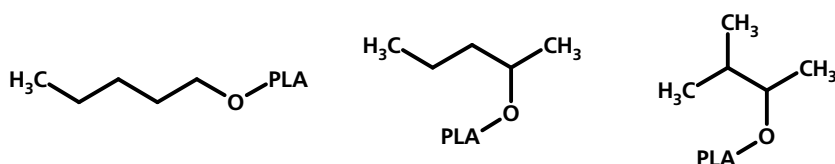
Abbildung 28. Überlagerung des weniger geglätteten (blau) und des standardgeglätteten Signals (orange) $m/z = 511$ Da der Serie B des Mutterions $\text{H-PLA}_8\text{-OH} + \text{Li}^+$ ($m/z = 601$ Da).

Das treibende Element der Bildung der Serie C könnte nach Schema 17 die Freisetzung von CO_2 als sehr energiearmes Fragmentierungsprodukt sein, welche den formellen Bindungsbruch zwischen den Kohlenstoffatomen der Polymerketten erleichtert. Auch die gegenüber den Untersuchungen von De Winter et al.⁶⁰ erhöhte Stoßenergie könnte hierzu ihren Beitrag leisten. Das zur Serie C komplementäre Fragment entsteht durch einen Umlagerungsmechanismus und ist nur schwach ausgeprägt. Daher überwiegt, wie anhand der Theorie zu erwarten, der radikalische Mechanismus, jedoch scheinen auch in geringem Maße Umlagerungsreaktionen stattzufinden.

Nachdem die Fragmente des H-PLLA-OH diskutiert wurden, kann nun der Einfluss der Veresterung mit isomeren Alkoholen auf das Fragmentspektrum von PLA untersucht werden.

Polylactide verestert mit isomeren Pentanolen

Zur Untersuchung des Einflusses der Endgruppe auf die Fragmentierung von Polylactiden wurden zuerst Polylactide mit isomeren Pentanolendgruppen betrachtet, deren Strukturen in Schema 19 dargestellt sind. Diese isomeren Alkohole wurden durch einen gezielten partiellen Polymerabbau eines hochmolekularen Polylactids durch Umesterung eingeführt.⁸⁷ Hierzu wurde das gelöste hochmolekulare Polylactid mit einer Lösung von NaOH in jeweils einem der gewünschten isomeren Pentanole versetzt.



Schema 19. Strukturen der Polylactide mit isomeren Pentanolendgruppen. Links: 1-Pentanol, mitte: 2-Pentanol und rechts 3-Methyl-2-butanol.

Das in Abbildung 29 gezeigte Fragmentspektrum des Polylactids mit 1-Pentanolendgruppe weist ähnliche Signale auf wie das des Polylactids H-PLLA₈-OH (Abbildung 27), jedoch weisen die Signale der Serie A (Tabelle 4) einen Satelliten bei m_A-4 Da auf, was der 1-Pentanol-veresterten Serie B nach Schema 2 entspricht. Diese Serie erlaubt demnach eine Aussage über die Endgruppe am α -Terminus.

Des Weiteren ist auffällig, dass die in Tabelle 4 aufgeführte Serie C, die der in Tabelle 3 gezeigten Serie C entspricht, in Abbildung 29 relativ zu den Serien A und B eine stärkere Signalintensität aufweist als in Abbildung 27. Dies könnte durch die Endgruppe bedingt sein,

%Int. 130 mV 25 mV 17 mV

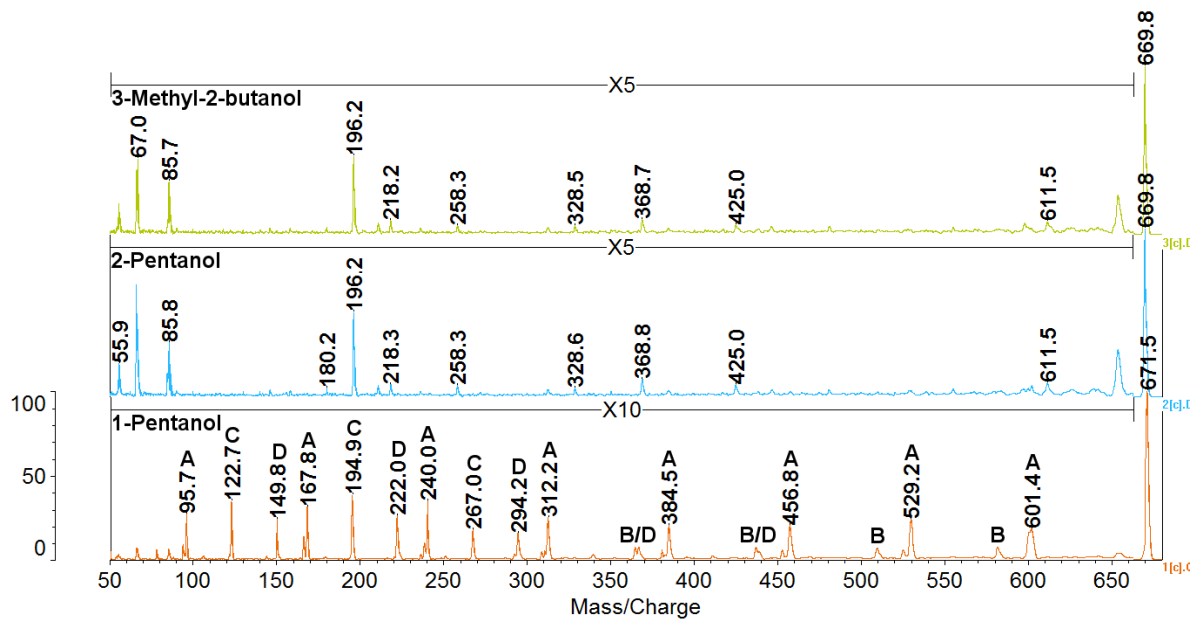
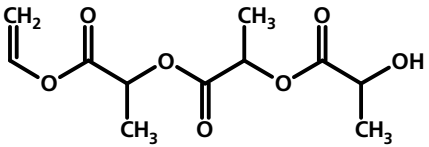
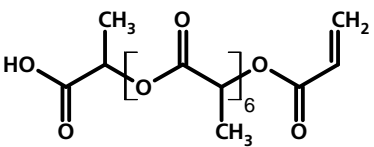
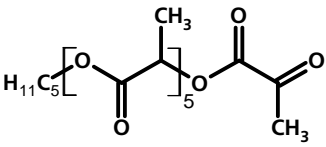


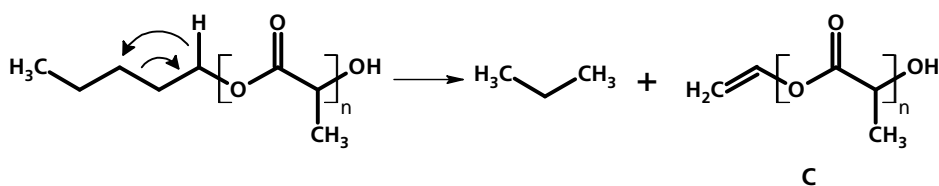
Abbildung 29. MALDI-CID-Spektrum von $H_{11}C_5-PLA_8-OH+Li^+$ ($m/z = 671$ Da) mit den isomeren Pentanolendgruppen 1-Pentanol, 2-Pentanol und 3-Methyl-2-butanol.

Tabelle 4. Zusammenstellung der wichtigsten Fragmente des $H_{11}C_5-PLA_8-OH+Li^+$ ($m/z = 670$ Da).

Masse des Fragmentions [Da]	Struktur	Serie
50	<chem>CC=O</chem>	
66	<chem>CCOC=O</chem>	
78	<chem>OC(=O)C=C</chem>	
85	<chem>[Li+].[O-]C(=O)C=C</chem>	
94	<chem>OC(=O)C(=O)C</chem> <chem>CCCCCO</chem>	
96	<chem>OC(=O)C(O)C</chem>	A
123	267 Da - 2 AS	C

Masse des Fragmentations [Da]	Struktur	Serie
150	439 Da - 4 AS	D
166	M - 7 AS	E
168	M - C ₅ H ₁₀ - 6 AS	A
195	267 - AS	C
222	439 Da - 3 AS	D
238	M - 6 AS	E
240	M - C ₅ H ₁₀ - 5 AS	A
267		C
294	439 Da - 2 AS	D
308	M - 5 AS	E
312	M - C ₅ H ₁₀ - 4 AS	A
364	653 - 4 AS/M - LA - 3 AS	B
366	439 Da - AS	D
380	M - 4 AS	E
385	M - C ₅ H ₁₀ - 3 AS	A
437	653 Da - 3 AS/M - LA - 2 AS	B
439		D
453	M - 3 AS	E
457	M - C ₅ H ₁₀ - 2 AS	A
509	653 Da - 2 AS/M - LA - AS	B
525	 / M - 2 AS	E
529	M - C ₅ H ₁₀ - AS	A
581	653 Da - AS/M - LA	B
601	M - C ₅ H ₁₀	A
653	M - H ₂ O	

da diese durch Abspaltung von Propan (Schema 20) ebenfalls zur Bildung einer endständigen Vinylestergruppe führt.



Schema 20. Alternative Bildung der Fragmente der Serie C für $H_{11}C_5$ -PLA-OH durch Eliminierung eines Propans aus der Endgruppe am Beispiel des 1-Pentanolesters.

Die mit Pentan-2-ol bzw. 3-Methyl-2-butanol abgebauten Polylactide zeigen keine derart ausgeprägte Fragmentverteilung, stattdessen dominieren in diesen Spektren die Signale bei $m/z = 67$ Da, 85 Da und 196 Da. Die zugeordneten Strukturen lassen sich Tabelle 4 entnehmen, wobei ersteres und letzteres Fragment eine Massendifferenz von 1 Da zu den dort aufgeführten Massen aufweisen. Die sehr hohe relative Intensität des Signals bei 196 Da in den Spektren der PLA mit verzweigten Pentanolendgruppen, trotz der geringen Intensität der meisten anderen Fragmentensignale, ist möglicherweise auf das Brechen der Endgruppe an der Verzweigungsstelle der Pentanolisomere zurückzuführen, was die Bildung des Vinylesters (nach Schema 20) fördern dürfte. Der homolytische Bindungsbruch zwischen den α - und β -Kohlenstoffatomen der Pentanolendgruppe sollte im Falle des mit 3-Methyl-2-butanol veresterten Polylactids gegenüber den Polylactiden mit 1-Pentanol- bzw. 2-Pentanolendgruppen erleichtert sein, da hierbei zusätzlich ein sekundäres Radikal gebildet wird, während im Fall des mit 2-Pentanol veresterten Polylactids ein primäres Radikal entsteht. Da die Fragmentenspektren der Ester der sekundären Alkohole jedoch keine deutlichen Unterschiede bzgl. der relativen Fragmentintensitäten des Signals bei 196 Da zu den anderen ausgeprägten Signalen aufweisen, scheint diese Radikalbildung keinen großen Beitrag zur Fragmentierung leisten. Die Auswertung dieser Signale und ihrer relativen Fragmentintensitäten zueinander oder zum Signal des Mutterions liefert damit im Hinblick auf die Unterscheidung der verschiedenen Isomere der Pentanolendgruppe keine zuverlässigen Informationen.

Da die im vorherigen Abschnitt diskutierten Fragmentensignale hoher relativer Intensität (67 Da, 85 Da, 195 Da) zudem nicht in allen untersuchten Fragmentenspektren der Polylactide isomerer Pentanolendgruppen, insbesondere nicht bei Mutterionen höherer Masse, auszuwerten waren, wurden die Verhältnisse der Signalflächen bei M-70 Da zur Fläche des Mutterions verglichen. Das Fragment M-70 Da entspricht hierbei dem Mutterion nach Abspaltung der Penteneinheit vom α -Ende der Kette. Diese Verhältnisse sind nach Mittelung

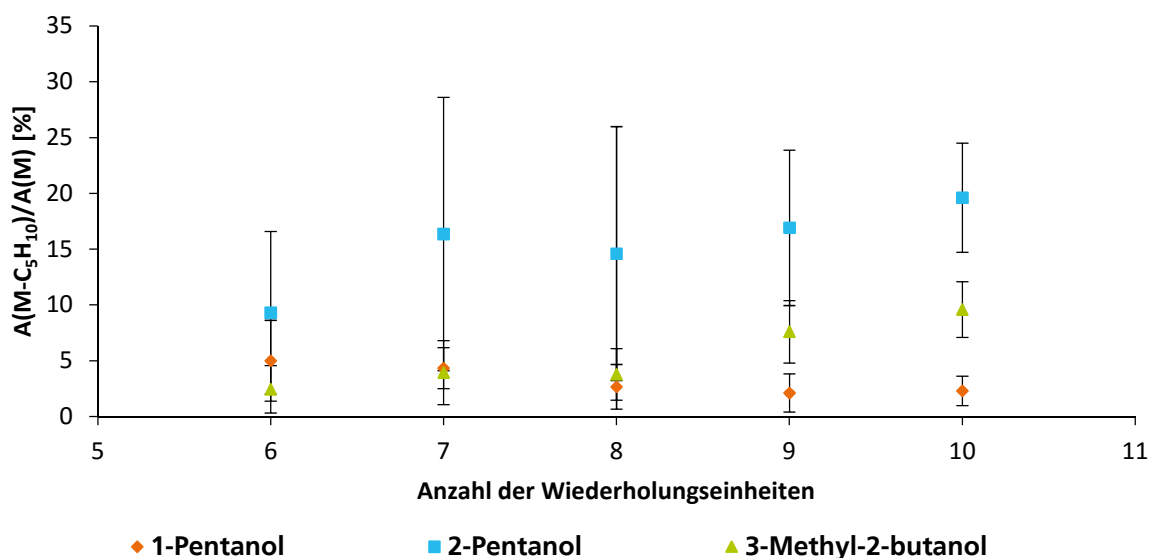


Abbildung 30. Vergleich der Flächenverhältnisse der Fragmentensignale M-70 Da und der Signale der Mutterionen der PLAs mit isomeren C₅H₁₁-Endgruppen, aufgetragen gegen die Anzahl der Wiederholungseinheiten des Mutterions.

über je sieben Spektren in Abbildung 30 jeweils gegen die Anzahl der Wiederholungseinheiten des Mutterions aufgetragen.

In Abbildung 30 sind Unterschiede in der Abspaltungstendenz der isomeren Pentylendgruppen zu erkennen. So weist das mit 2-Pentanol veresterte Polylactid ohne Berücksichtigung der Fehler im gesamten untersuchten Massenbereich ein höheres Flächenverhältnis des Signals M-70 Da zum Signal des Mutterions auf, als dies für die 1-Pentanol- und 3-Methyl-2-butanolester zu sehen ist. Letztere besitzen im Fall der betrachteten Hexa-, Hepta- und Octamere sehr ähnliche Flächenverhältnisse, wobei bis zum Heptamer das Flächenverhältnis der betrachteten Signale des 1-Pentanolesters größer ist als für das mit 3-Methyl-2-butanol veresterte PLA. Ab dem Nonamer kann unter Berücksichtigung der Fehlerbalken der 1-Pentanolester des Polylactids von seinen Isomeren unterschieden werden, vorher liegen die mittleren Flächenverhältnisse der isomeren Endgruppen jeweils noch im Bereich des Fehlers der jeweils anderen Isomere. Bei dem Decamer (815 Da) sind die betrachteten isomeren Pentanole als Endgruppe von Polylactiden sicher, d.h. unter Berücksichtigung der Fehlerbalken, voneinander unterscheidbar. Generell nimmt die Tendenz der Abspaltung vom 1-Pentylester über den 3-Methyl-2-butylester zum 2-Pentylester zu. Ein ähnliches Verhalten der Abspaltung isomerer Methylbenzylendgruppen an Polylactiden wurde bereits von De Winter et al. berichtet.⁴⁷

Die unterschiedliche Abspaltungstendenz der Alkylendgruppe könnte durch den gleichen Mechanismus erklärt werden wie die von Grassie beschriebene thermische Abspaltung der

Alkylseitenkette bei Polyalkylmethacrylaten (Schema 8, S. 25).⁷⁰ Hierbei wurde gefunden, dass mit steigender Anzahl der Wasserstoffatome an den β -Kohlenstoffen die Neigung zum Verlust der Alkylseitenkette zunimmt, da bei einer höheren Anzahl an β -Wasserstoffatomen eine größere statistische Wahrscheinlichkeit zur Ausbildung des sechsgliedrigen Übergangszustands besteht. Im Falle des 1-Pentanolesters stehen bei den untersuchten Polylactiden zwei derartige Wasserstoffe zur Verfügung, während es im Falle des 3-Methyl-2-butylesters vier und beim 2-Pentylester fünf sind. Für die Fragmentierung in dieser Arbeit für die beiden letztgenannten Polylactide wird eine der Anzahl der Wasserstoffatome entgegengesetzte Abspaltungstendenz gefunden, was jedoch vermutlich nur darauf zurückzuführen ist, dass nicht nur die erhöhte Wahrscheinlichkeit zur Ausbildung eines sechsgliedrigen Übergangszustands wie in Schema 8 zu berücksichtigen ist, sondern darauf, dass auch die Sterik der Endgruppen die Ausbildung eines solchen Ringsystems beeinflusst. Der Einfluss der Sterik auf die Abspaltung der Endgruppe ist für den 2-Pentylester nicht so stark ausgeprägt wie für den 3-Methyl-2-butylester, da im ersteren Fall die β -Kohlenstoffe keinen bzw. nur einen Alkylrest aufweisen, während im zweiten Fall eines der β -Kohlenstoffatome zwei Methylreste trägt, die die Bildung der notwendigen Konformation der Endgruppe und der α -Monomereinheit stärker beeinflussen könnten.

Neben der Esterspaltung nach Schema 8 könnte auch ein homolytischer Bindungsbruch zur Abspaltung der Endgruppe als Radikal und damit zu einem radikalischen Fragment M-71 Da führen, dessen Signal mit dem bei M-70 Da zusammenfallen könnte. Um zu betrachten, welche dieser Routen im Falle der Polylactide mit isomeren Pentanolendgruppen überwiegt, ist es hilfreich, die Stabilität der zu den Alkylketten der Endgruppen korrespondierenden Radikale zu betrachten. Die Stabilität des 3-Methyl-2-butyldradikals sollte aufgrund seiner Struktur etwas größer sein als die des 2-Pentylradikals, auch wenn es sich in beiden Fällen um sekundäre Radikale handelt. Demnach sollte die Abspaltung der 3-Methyl-2-butyldendgruppe leichter verlaufen als die der 2-Pentyleinheit. Daher sollte die Intensität des Fragments bei M-70 Da im ersten Fall höher sein als im zweiten. Da das beobachtete Verhalten dem entgegengesetzt ist, ist darauf zu schließen, dass hier der Einfluss der β -Wasserstoffe und der Sterik den Radikalcharakter überwiegen könnte. Als Folge hieraus scheint der sechsgliedrige Übergangszustand, wie von Grassie für Polyalkylmethacrylate⁷⁰ vorgeschlagen, als der wahrscheinlichere Mechanismus gegenüber einer Eliminierung über ein Radikal.

Neben den bereits anhand der möglichen Mechanismen diskutierten Unterschieden der Abspaltungstendenzen der isomeren Endgruppen ist in Abbildung 30 zusätzlich zu erkennen, dass die Tendenz zur Abspaltung des Alkylrestes im Falle des 1-Pentanolesters mit steigender Masse des Mutterions leicht abfällt, während sie für den 2-Pentyl- und 3-Methyl-2-butylester

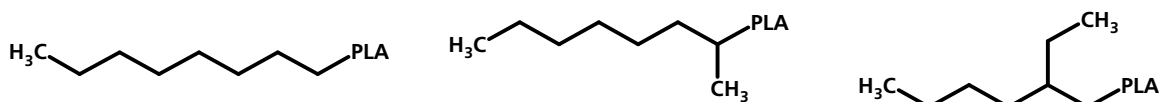
konstant bleibt oder sogar leicht ansteigt. Ausgehend von statistischen Bindungsbrüchen wäre zu erwarten, dass das Signal, das aus der alleinigen Abspaltung der Endgruppe entsteht, bei zunehmender Molmasse und damit auch zunehmender Anzahl der Wiederholungseinheiten des Mutterions an relativer Signalfläche verliert, da die Wahrscheinlichkeit eines Bindungsbruchs an einer anderen Stelle des Polymers zunimmt. Dies könnte das beobachtete Verhalten im Fall des 1-Pentylesters erklären. Jedoch erklärt dies nicht das Verhalten der Polylactide der verzweigten isomeren Endgruppen.

Möglicherweise beruht das Verhalten des 2-Pentyl- und 3-Methyl-2-butylesters auf der schlechteren Qualität der Spektren, wodurch die Signale bei M-70 Da und M-72 Da, die aus dem Verlust der Alkylendgruppe bzw. einer Acrylsäureeinheit resultieren, nicht mehr ausreichend aufgelöst werden, um voneinander unterschieden werden zu können. Da die Qualität der Spektren mit steigender Molmasse des Mutterions weiter abnimmt, könnte der Einfluss der Fragmente, bei denen genau eine Acrylsäureeinheit durch Monomerunziping in der Kettenmitte abgespalten wurde und die damit einen Massenverlust von 72 Da aufweisen, zunehmen. Hierdurch resultiert ein konstantes oder leicht ansteigendes Flächenverhältnis, da die Möglichkeiten zum Verlust einer Monomereinheit nach Schema 2 (S. 20) und fortgesetzter Komplexierung beider Kettenenden an das Li-Kation mit zunehmendem Polymerisierungsgrad gegenüber dem Verlust der Endgruppe ansteigen. Trotz dieser Überlagerung sind die isomeren Pentanolester des Polylactids anhand des in Abbildung 30 gezeigten Verhaltens zu unterscheiden. Für eine Unterscheidung des 2-Methyl-3-butanol- und des 1-Pentanolesters ist hierbei eine Mindestmasse von 815 Da notwendig. Dies könnte für Polymerisationsgrade größer zehn und Massen des Mutterions kleiner als 1600 Da eine Unterscheidung der hier untersuchten isomeren Pentylester von Polylactiden erlauben.

Polylactide verestert mit isomeren Octanolen

Um die Unterscheidbarkeit isomerer Endgruppen an Polylactiden genauer zu untersuchen, wurden des Weiteren Polylactide mit isomeren Octanolen als Startalkohole (Schema 21) betrachtet, da in diesem Fall die Signale, die durch Abspaltung von Acrylsäure- bzw. der Alkylendgruppe resultieren, einander nicht überlagern. Die Octylalkohole wurden analog zu den Pentanolen in das Polymer eingebracht.

Exemplarisch sind in Abbildung 31 die Fragmentspektren der isomeren Octanol-Polylactidester für das Mutterion bei $m/z = 714$ Da wiedergegeben. Die Fragmentspektren zeigen die gleichen Serien. Diese Serien sind in Tabelle 5 möglichen Strukturen zugeordnet.



Schema 21. Strukturen der Polylactide mit den isomeren Octanolen 1-Octanol (links), 2-Octanol (Mitte) und 2-Ethylhexanol (rechts).

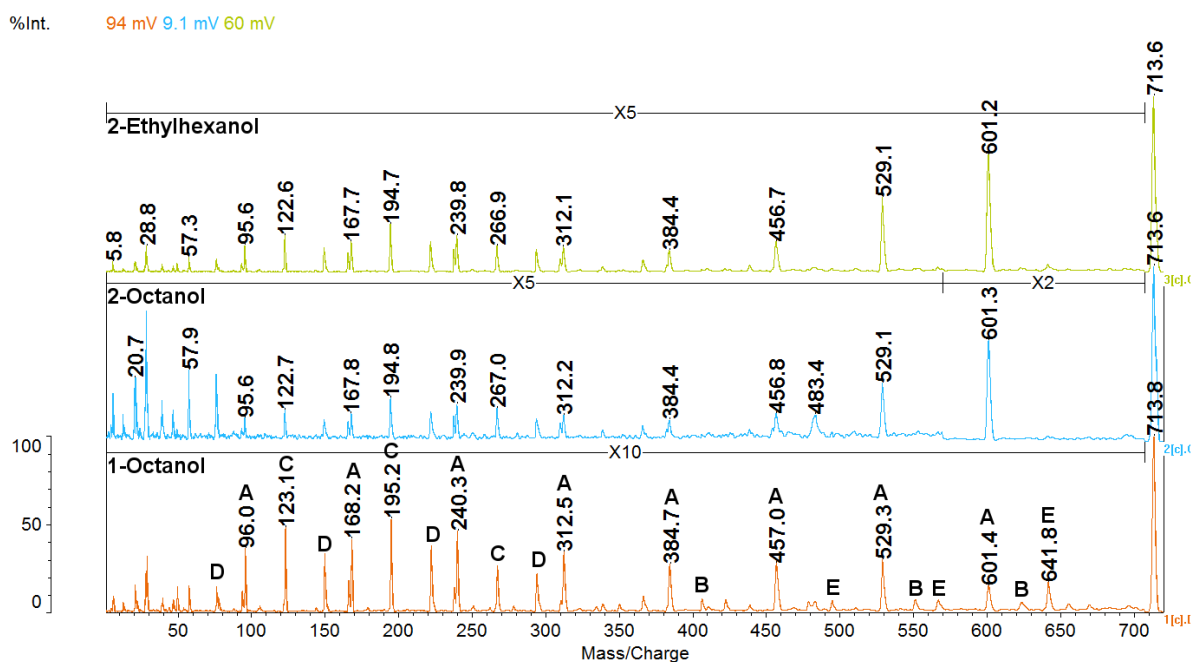
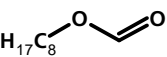
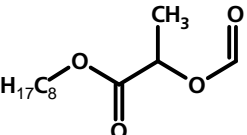
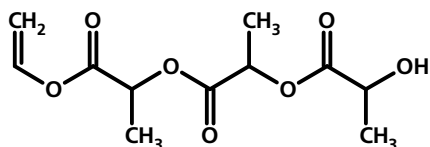
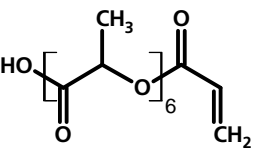
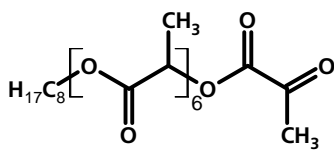


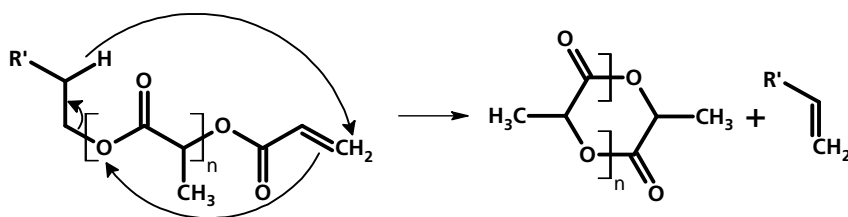
Abbildung 31. MALDI-CID-Spektrum von $H_{17}C_8-PLA_8-OH+Li^+$ ($m/z = 714$ Da), verestert mit den isomeren Alkoholen 1-Octanol, 2-Octanol und 2-Ethylhexanol.

Neben den auch in Abbildung 27 zu findenden massen- und strukturgleichen Serien A und C (vgl. Tabelle 3 und Tabelle 5) ist in den MALDI-CID-Spektren der Octanol-veresterten Polylactide auch die Serie D zu finden, deren Struktur der Serie B der Polymilchsäure (H-PLLA-OH, Tabelle 3, S. 59) entspricht. Diese Serie D entsteht vermutlich wie auch die endgruppentragende Serie B nach Schema 2 (S. 20), hat jedoch zusätzlich die Alkylendgruppe R^1 abgespalten, sei es durch Bindungsbruch oder Zyklisierung (Schema 22). Die nach Schema 2 zu erwartende Serie B sollte noch die Endgruppe C_8H_{17} tragen und ist dementsprechend gegenüber der Serie D im Fragmentspektrum um 112 Da zu höheren Massen verschoben. Bspw. weisen die Fragmente bei 624 Da (Serie B) und 511 Da (Serie D) gleich viele Lactideinheiten auf. Die Serien E und F tragen ebenfalls weiterhin die Endgruppe C_8H_{17} . Erstere korrespondiert zur Serie A' der Polymilchsäure H-PLLA-OH, während Serie F einer schwach ausgeprägten Schulter der Serie C entsprechen könnte. Sowohl Serie E als auch Serie F könnten durch eine 1,3-Wasserstoffverschiebung erklärt werden, durch die es zu einem Ket-

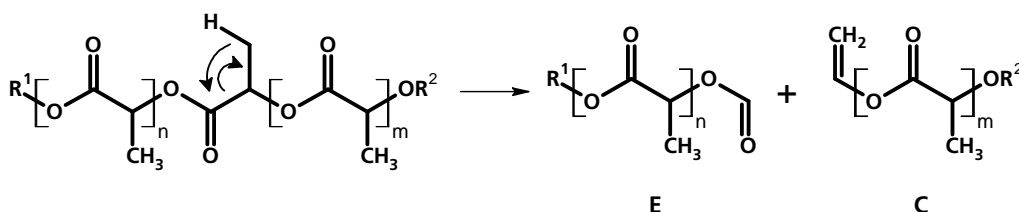
Tabelle 5. Zusammenstellung der wichtigsten Fragmente des $H_{17}C_8\text{-PLA}_8\text{-OH+Li}^+$ ($m/z = 714$ Da).

Masse des Fragmentions [Da]	Struktur	Serie
76	511 Da - 6 AS	D
96	M - C_8H_{16} - 7 AS	A
123	267 Da - 2 AS	C
150	511 Da - 5 AS	D
166		F
168	M - C_8H_{16} - 6 AS	A
195	267 Da - AS	C
222	511 Da - 4 AS	D
238		F
240	M - C_8H_{16} - 5 AS	A
267		C
312	M - C_8H_{16} - 4 AS	A
335	M - LA - 3 AS	B
351	M - 5 AS	F
367	511 Da - 2 AS	D
385	M - C_8H_{16} - 3 AS	A
407	M - LA - 2 AS	B
423	M - 4 AS	F
439	511 Da - AS	D
457	M - C_8H_{16} - 2 AS	A
495	M - 3 AS	E
511		D
529	M - C_8H_{16} - AS	A
551	M - LA - AS	B
567	M - 2 AS	E

Masse des Fragmentions [Da]	Struktur	Serie
601	M - C ₈ H ₁₆	A
624	M - LA	B
642	 /M - AS	E



Schema 22. Möglicher Mechanismus zur Bildung der Fragmentserie D durch Zyklisierung der Serie B aus Schema 2.



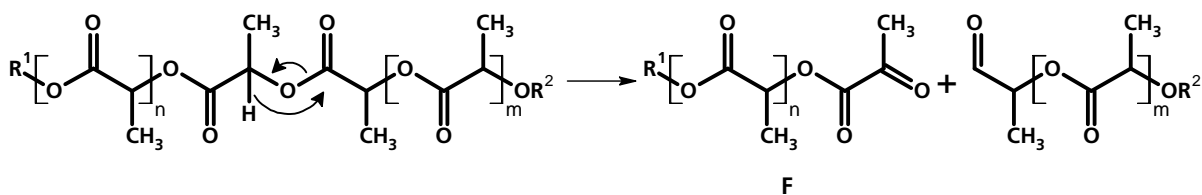
Schema 23. Möglicher Mechanismus zur Bildung der Fragmentserie F und optionale Bildung der Serie C.

tenbruch käme. Ein Mechanismus für die Bildung der Fragmentserie F ist in Schema 23 vorgeschlagen. Als Gegenstück entsteht hierbei ein Fragment der Serie C.

Fragmente der Serie E könnten auf dem in Schema 24 vorgeschlagenen Weg entstehen. Sie entsprechen den Fragmenten der Serie A, in Tabelle 3, wenn diese die Endgruppe C₈H₁₇ tragen. Die Signale der Serie F zeigen zudem eine Schulter, die vermutlich eine Serie zum Signal bei 642 Da darstellt. Die zur Serie F komplementär entstehenden Fragmente weisen nur schwache Signale auf, die als Schulter der Signale der Serie D auftreten.

Wenn der wahrscheinlichere radikalische Mechanismus zur Bildung der Serien E und F herangezogen wird, so resultiert die Serie E aus Alkoxyradikalen nach Schema 3a (S. 19) und die Serie F aus den ω-ständigen Acylradikalen nach Schema 3b (S. 19).

Im direkten Vergleich der Fragmentspektren der Abbildung 31 ist anhand der zunehmenden Intensität und Fläche des Fragmentsignals bei 601 Da (Serie A, M-112 Da) zu sehen, dass die Tendenz der Abspaltung der Alkylendgruppe vom 1-Octanol- über den 2-Ethylhexanol- zum



Schema 24. Möglicher Mechanismus zur Bildung der Fragmentserie E.

2-Octanolester zunimmt. Mit Ausnahme des 2-Ethylhexanolesters entspricht dieser Trend dem nach Schema 8 (S. 25) zu erwartenden, da im Falle des 2-Octanolesters fünf β -Wasserstoffatome zur Seitenkettenabspaltung zur Verfügung stehen, im Falle der anderen Octanolester jedoch nur eines (2-Ethylhexanol) bzw. zwei (1-Octanol). Das Verhalten der relativen Flächenverhältnisse im Fall der beiden letztgenannten Ester ist vermutlich zum einen auf den Einfluss der größeren Radikalstabilität des verzweigten primären Radikals 2-Ethylhexyl gegenüber dem linearen primären Radikal Octyl zurückzuführen. Des Weiteren könnten die relativ voluminösen Ethyl- bzw. Butylreste am β -Kohlenstoff der Alkylkette aufgrund ihrer sterischen Ansprüche das einzelne Wasserstoffatom am gleichen Kohlenstoff in eine für die Umlagerung nach Schema 8 günstige Position bringen, wodurch die Seitenkettenabspaltung in diesem Fall trotz der geringeren Möglichkeiten zur Bildung des sechsgliedrigen Übergangszustands gegenüber der Abspaltung des 1-Octens bevorzugt erfolgen könnte.

Wie in Abbildung 31 zu sehen zeigen die Polylactide mit verzweigten Endgruppen ihre intensivsten Fragmentsignale im höhermolekularen Bereich ab 500 Da, während der 1-Octanolester die intensivsten Fragmentsignale bei deutlich kleineren Molmassen, zwischen 100 und 250 Da, aufweist (Abbildung 31). In allen drei Fällen sind die Signale der Serie A am intensivsten, sodass eine Bevorzugung der Fragmentierung durch Abspaltung der Endgruppe mit sukzessiver Abstraktion von Acrylsäureeinheiten gegeben scheint.

Da die unterschiedlichen Endgruppen der Polylactide mit isomeren Octanolendgruppen nicht in unterschiedlichen Fragmenten resultieren, wurde untersucht, ob sich das Signal des Polylactids bei 601 Da, d.h. nach der Abspaltung der Endgruppe, hinsichtlich seiner Intensität und Fläche zwischen den untersuchten Systemen deutlich unterscheidet und so zur Unterscheidung der isomeren Endgruppen herangezogen werden kann. Zu diesem Zweck ist in Abbildung 32 das Verhältnis der Signalfläche des Polylactids sowohl nach Abspaltung der Alkylendgruppe (M-112 Da) als auch nach Verlust einer Acrylsäureeinheit (M-72 Da) relativ zur Signalfläche des Mutterions als Funktion der Wiederholungseinheiten des Mutterions dargestellt. Zur Ermittlung der Flächen und der zugehörigen Fehler wurden jeweils acht Spektren herangezogen.

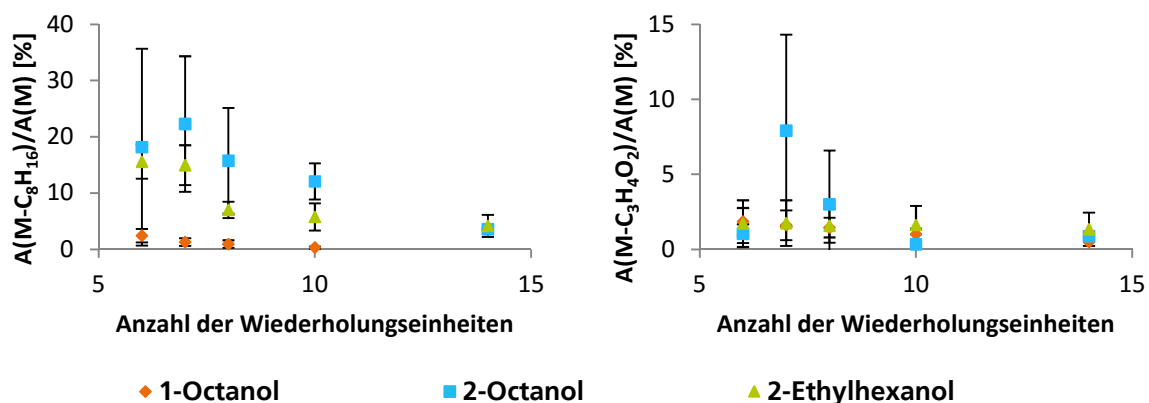


Abbildung 32. Vergleich der Intensitätsverhältnisse der PLAs mit isomeren C_8H_{17} -Endgruppen aufgetragen gegen die Anzahl der Wiederholungseinheiten des Mutterions. Links: Abspaltung der Alkylendgruppe; rechts: Abspaltung von Acrylsäure.

Die Signalfläche des Fragments nach alleiniger Abspaltung der Alkylendgruppe ist für 1-Octanol relativ gering und bei Oligomeren höherer Masse nicht mehr sauber quantifizierbar. Dennoch ist klar zu erkennen, dass das Flächenverhältnis für 1-Octanol bereits ab einer Kettenlänge von sechs Wiederholungseinheiten ($m/z = 569$ Da Da) einen Unterschied zu denen der ebenfalls betrachteten verzweigten isomeren Endgruppen aufweist. Auch die Ester der verzweigten Alkohole weisen eine Abnahme der Flächenverhältnisse mit steigender Masse des Mutterions auf. Der 2-Octanolester des Polylactids weist dabei für alle betrachteten Mutterionen ein etwas größeres Flächenverhältnis der Polylactidkette zum Mutterion auf als dies für den 2-Ethylhexanolester der Fall ist. Unter Berücksichtigung der Fehlerbalken unterscheiden sich die Flächenverhältnisse dieser beiden Endgruppenisomere bis zu acht Wiederholungseinheiten nicht signifikant. Erst ab zehn Wiederholungseinheiten können die 2-Octanol- und 2-Ethylhexanolester anhand des Flächenverhältnisses sicher unterschieden werden. Allerdings ist die Unterscheidbarkeit der isomeren Octanolendgruppen bereits ab einer Kettenlänge von 14 Lactideinheiten nicht mehr möglich, da für die Mutterionen ab der Masse 1145 Da die Signalintensitäten bei $M-112$ Da für eine verlässliche Quantifizierung zu gering werden.

Die beobachtete Abnahme der Fläche des Signals der gebildeten Polymilchsäure relativ zur Signalfläche des Mutterions deutet darauf hin, dass bei längeren Ketten die Wahrscheinlichkeit des ausschließlichen Verlusts der Endgruppe abnimmt, da mehr Wiederholungseinheiten zur Verfügung stehen, an denen weitere Reaktionen stattfinden können. Demgegenüber sollte die Wahrscheinlichkeit des Verlusts einer Wiederholungseinheit mit steigender Kettenlänge annähernd konstant sein, da diese, wie am Beispiel der Polymilchsäure H-PLLA-OH diskutiert, auch aus der Kettenmitte abgespalten werden kann.⁶⁰ Dies ist in

Abbildung 32 links zu sehen, in der die Verhältnisse der Signalflächen der Fragmente M-72 Da nach Verlust nur einer Wiederholungseinheit zu denen des Mutterions gegen die Masse des Mutterions aufgetragen sind. Diese sind in erster Näherung konstant und lassen sich zudem für alle hier untersuchten Octanolendgruppen nicht unterscheiden. Dies lässt darauf schließen, dass die unterschiedlichen Flächenverhältnisse der Fragmente, die nur die Endgruppe abgespalten haben, tatsächlich auf die Natur der Endgruppe zurückzuführen sind, während die Abhängigkeit von der Masse des Mutterions auf der Verringerung der statistischen Wahrscheinlichkeit des ausschließlich erfolgenden Endgruppenverlusts basieren dürfte.

Demnach können anhand der Flächenverhältnisse des Fragmentensignals nach Abspaltung der Alkylkette der Esterendgruppe am α -Kohlenstoff zum Signal des Mutterions isomere Alkanolester von Polylactiden voneinander unterschieden werden.

3.2.2. Polystyrole

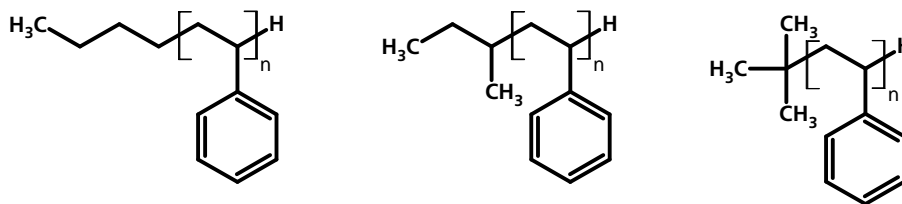
Nachdem gezeigt wurde, dass PLA mit isomeren Endgruppen sich hinsichtlich der relativen Flächen der Fragmentensignale unterscheiden, soll in dieser Arbeit weiterhin untersucht werden, ob dies auch für andere Polymere der Fall ist. Als Beispiel dient in dieser Arbeit Polystyrol (PS), das zum einen hinsichtlich der Unterschiede in den Fragmentenspektren von PS mit isomeren Butylendgruppen am α -Ende und zum anderen mit isomeren Endgruppen der Summenformel $C_{10}H_{13}$ am ω -Kohlenstoff betrachtet wurde.

Polystyrole mit isomeren Butylendgruppen

Die Fragmentenspektren der Polystyrole mit isomeren Butylendgruppen (Schema 25) sind in Abbildung 33 gezeigt. Die Spektren zeigen keine Unterschiede in den Massen der Fragmente, jedoch unterscheiden sich die Intensitätsverhältnisse verschiedener Fragmente. Am deutlichsten ist dies zwischen $m/z = 90$ Da und $m/z = 209/211$ Da zu sehen. Bevor die Unterschiede der Intensitätsverhältnisse genauer betrachtet und erklärt werden, ist es hilfreich, die möglichen Mechanismen der Fragmentbildung zu betrachten.

Das intensivste Fragmentensignal bei $m/z = 209/211$ Da sollte dem nach Schema 6a und Schema 6c auf Seite 23 gebildeten Silberaddukt des Styrols entsprechen, während das Fragment bei $m/z = 90$ Da zum Benzyl- oder Tropyliumkation korrespondieren sollte. Vanden Eynde et al. schlugen für die Bildung dieses Kations den in Schema 6 gezeigten Weg durch

Wasserstofftransfer aus benachbarten Monomereinheiten oder der Endgruppe vor, auf den eine Ringweiterung des



Schema 25. Strukturformeln der Polystyrole mit isomeren Butylendgruppen: nBu-PS-H (links), sBu-PS-H (Mitte) und tBu-PS-H (rechts).

%Int. 27 mV 365 mV 348 mV

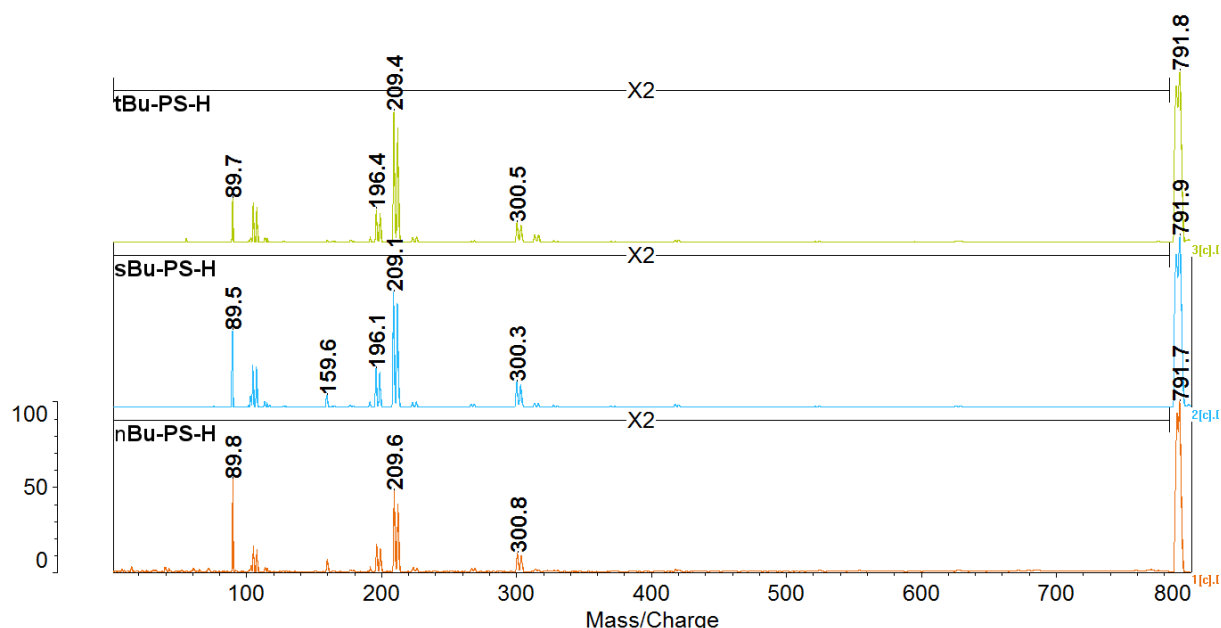
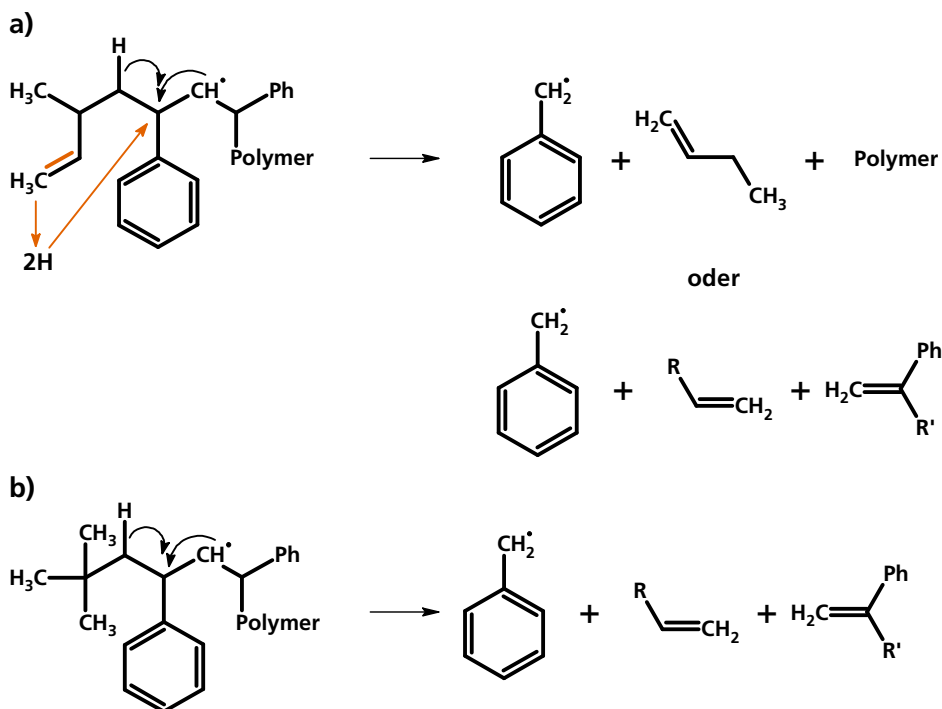


Abbildung 33. MALDI-CID-Spektren der Polystyrole der Struktur $[H_9C_4-PS_6-H+Ag]^+$ ($m/z = 790/792$ Da) mit den isomeren Endgruppen n-Butyl, s-Butyl und t-Butyl.

Benzyllkations folgen könnte.⁸⁸ Vermutlich erfolgt die Kationisierung des Radikals durch einen Ladungsübertrag mit dem ursprünglich komplexierten Ag^+ -Kation. Der Wasserstofftransfer von der benachbarten Monomereinheit der Kette ist in allen Fällen möglich, jedoch unterscheiden sich die Interaktionsmöglichkeiten der jeweiligen Endgruppen bezüglich des Wasserstofftransfers. So ist der Wasserstofftransfer aus der t-Butylendgruppe in Ermangelung der Möglichkeit der Bildung einer Doppelbindung in der Endgruppe nicht möglich, was die relativ geringe Signalintensität des Tropyliumions im Vergleich zum Styrol- Ag^+ -Addukt erklärt. Auch das Verhalten dieser beiden Signale im Vergleich der n- und s-Butylendgruppe ist hierdurch zu erklären, da im Fall der n-Butylendgruppe mehr Möglichkeiten zur Bildung einer Doppelbindung bestehen als bei der s-Butylendgruppe. Die Übertragung von der Endgruppe auf die α -Wiederholungseinheit ist gegenüber der Übertragung aus benachbarten

Monomereinheiten sterisch leichter möglich, sodass der Unterschied in den Signalfächen und –intensitäten der Fragmente bei den isomeren Endgruppen hierüber erklärt werden kann.



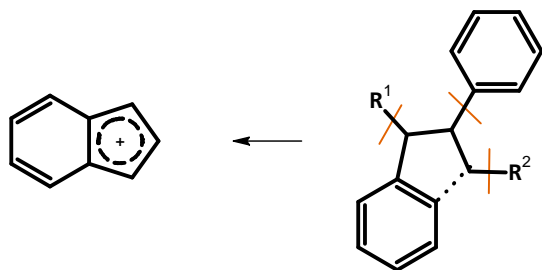
Schema 26. Bildungsweg des Tropyliumradikals durch Wasserstofftransfer aus der Polymerkette (schwarze Pfeile) oder durch Wechselwirkung mit der Butylengruppe unter Bildung einer Doppelbindung in dieser (orange Pfeile). Durch Ladungsübertrag des Ag^+ -Kations könnte hieraus das Tropyliumion ($m/z = 90$ Da) erhalten werden.

Da es bei Hochenergiekollisionen jedoch vermehrt zu homolytischen Kettenspaltungen kommen sollte, könnten die Reaktionswege, wie sie in Schema 6a und Schema 6b dargestellt sind, verstärkt zur Bildung des Styrol- Ag^+ -Adduktes beitragen.^{63, 64} Zudem könnten Monomere, sei es als Carbeniumion (104 Da) oder als Silberaddukt, zusätzlich über Mehrfachkettenspaltungen entstehen. Ein weiteres Produkt mehrfacher Kettenspaltungen könnte das Benzyl- oder Tropyliumkation (90 Da) sein.⁸⁹

Die Signalgruppe, die auf das Tropyliumsignal folgt, besteht aus dem Signal $m/z = 104$ Da des Styrolmonomers C_8H_8^+ bzw. C_8H_7^+ und den Isotopen des Silbers (107/109 Da). Eine genauere Identifizierung der Summenformel des Styrolmonomers ist hier nicht möglich, da eine leichte Verschiebung der Massen anhand der Silberisotope zu beobachten ist, die nicht, wie erwartet, bei 107 bzw. 109 Da zu sehen sind, sondern bei $m/z = 105$ Da und 108 Da.

Ausgehend von dieser Verschiebung könnte es sich bei dem Signal bei $m/z = 114$ Da um ein Fragment der Summenformel C_9H_7^+ ($m/z = 115$ Da) handeln, dessen Ursprung nach Chilkoti et al. in Schema 27 dargestellt ist.⁸⁹ Die geringe Signalintensität spiegelt die hohen Anforderungen wieder, die zur Bildung dieses Fragments nötig sind: zwei Brüche in der

Polystyrolkette, der Verlust eines Phenylrings und die Abspaltung zweier Wasserstoffatome, einmal aus der zum im Fragmentation verbleibenden Phenylring β -ständigen Methylengruppe



Schema 27. Bildung des Fragments $C_9H_7^+$ ($m/z = 115$ Da) durch Spaltung der Polymerkette und Ladungsübertrag vom Ag^+ .

zum im Fragmentation verbleibenden Phenylring und der 2-Position des im Fragment verbleibenden Phenylrings.⁸⁹

Das Signal bei 160 Da geht vermutlich auf eines der Fragmente ($R^1 = C_4H_9$) aus Schema 4a oder auf die Monomerradikale in Schema 6a-c ($R^1 = C_4H_9$) zurück, deren aromatische Systeme durch Wechselwirkung mit dem Ag^+ -Kation ionisiert wurden.⁹⁰ Die Unterschiede in der relativen Intensität dieses Signals könnten auf die unterschiedliche Stabilität der verschiedenen Butylradikale ($tBu > sBu > nBu$) zurückzuführen sein. Dies hätte zur Folge, dass die Endgruppe im Fall des tBu -PS-H deutlich leichter abgespalten wird als bei nBu -PS-H und demzufolge in letzterem Fall die relative Intensität dieses Signals größer ist.

Die Signalgruppe bei 196/199 Da (entsprechend 197/199 Da) basiert vermutlich auf dem Silberaddukt eines Benzylradikals, das wie in Schema 26 erzeugt worden sein könnte.


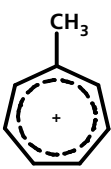
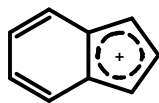
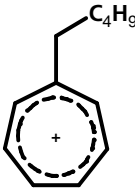
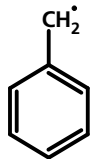
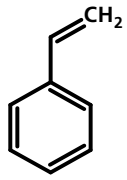
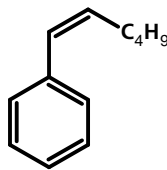
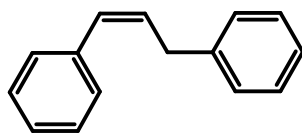
Anschließend ist das bereits angesprochene Addukt des Monomers bei 209/212 Da zu sehen, das, wie in Schema 4a dargestellt, als R^1 ein Wasserstoffatom trägt, während das Signaldublett bei 266/269 Da (entsprechend 267/269 Da) als R^1 die entsprechende Butylendgruppe aufweist.⁶³ Eine weitere Signalgruppe ist das Paar bei 301/303 Da. Dies entspricht dem Silberaddukt des Fragments nach Schema 4b mit $R^2 = H$.⁶³ Bei Betrachtung eines radikalischen Mechanismus könnte dieses Fragment auch das Silberaddukt des in Schema 6b gebildeten 1,3-Diphenylpropylradikals darstellen ($R=H$), möglicherweise auch nach Abspaltung eines weiteren Wasserstoffradikals zum 1,3-Diphenylprop-1-en.⁶⁴

Zur besseren Übersicht über die hier diskutierten Fragmente sind diese in Tabelle 6 zusammengestellt.

Nach der Vorstellung der wahrscheinlichen Identitäten der Fragmente in den Fragmentenspektren der Bu-PS-H (Abbildung 33) sollen nun die Unterschiede zwischen den einzelnen Spektren genauer diskutiert werden. Besonders fällt das Signal bei 90 Da in Abbildung 33 auf, dessen Signalintensität und -fläche von nBu -PS-H über das sBu -PS-H zum tBu -PS-H abnimmt.

Diese Reihenfolge kann über die erhöhte Bildungswahrscheinlichkeit dieses Fragments erklärt werden, wenn die Endgruppe zwei Wasserstoffatome nach Schema 26a zur Verfügung stellen

Tabelle 6. Übersicht über die Fragmente der Bu-PS-H mit Angabe der möglichen Strukturen.

Masse des Fragmentions [Da]	Struktur	Adduktation
90		
104		
115		
160		
196/199		Ag
209/212		Ag
266/269		Ag
301/303		Ag

kann. In der Vergrößerung des Massenbereichs zwischen 150 und 280 Da (Abbildung 34) fallen zudem die Fragmente bei 160 Da und 267/269 Da auf, die jeweils noch die

Butylendgruppe aufweisen und deren relative Intensität ebenfalls von nBu-PS-H über sBu-PS zu tBu-PS hin abnimmt. Dieses Verhalten der Intensitäten untereinander ist auf die

%Int. 6.5 mV 124 mV 134 mV

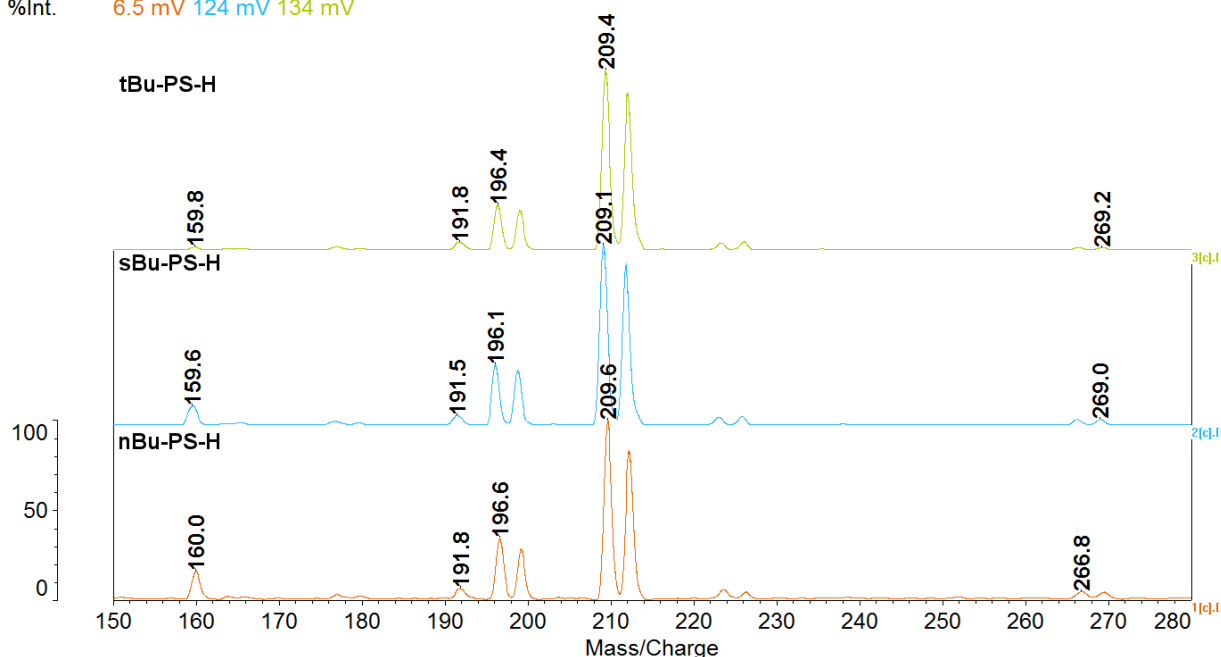


Abbildung 34. Ausschnitt des Massenbereichs 150 Da bis 280 Da der MALDI-CID-Spektren der Polystyrole der Struktur $[H_9C_4-PS_6-H+Ag]^+$ ($m/z = 790/792$ Da) mit den isomeren Endgruppen n-Butyl, s-Butyl und t-Butyl.

unterschiedliche Radikalstabilität und der hierzu korrespondierenden Abspaltungstendenz der Endgruppe zurückzuführen. So entsteht bei Abspaltung der n-Butylendgruppe ein primäres Radikal, das weniger stabil ist als das sekundäre der s-Butyl- oder gar das tertiäre der t-Butylendgruppe. Diese geringere Stabilität des Radikals führt zu einer geringeren Abspaltung der Endgruppe und somit zu einem stärkeren Signal der endgruppentragenden Fragmente.

Zur weiteren Diskussion wurden in dieser Arbeit die Flächen der Signale 104 Da und 160 Da miteinander verglichen, da diese ähnliche Fragmentstrukturen aufweisen. Die Intensität und Fläche des ersten Signals sollte nicht durch die unterschiedlichen Endgruppen beeinflusst werden, während das letztgenannte Fragment hinsichtlich seiner Signalfäche und Intensität von der Endgruppe beeinflusst werden sollte. Die Auftragung dieses Flächenverhältnisses ist neben der der relativen Flächen des Fragments bei 90 Da in Abbildung 35 (7 Wiederholungsmessungen) zu sehen.

Auffallend ist, dass das Flächenverhältnis $A(160 \text{ Da})/A(104 \text{ Da})$ im untersuchten Massenbereich für alle Butylisomere ansteigt. Dies widerspricht der Erwartung, dass die Intensität der Fragmente, die die Endgruppe enthalten, gegenüber denen ohne Endgruppe abnehmen, da bei zunehmender Molmasse des Mutterions die statistische Wahrscheinlichkeit einer Abspaltung einer beliebigen Monomereinheit höher sein sollte als die der endgruppentragenden.

Während die Flächenverhältnisse der untersuchten Signale der verschiedenen Polystyrole für das Mutterion Bu-PS₄-H ($m/z = 581/583$ Da) noch annähernd gleich sind, ist bereits bei Bu-

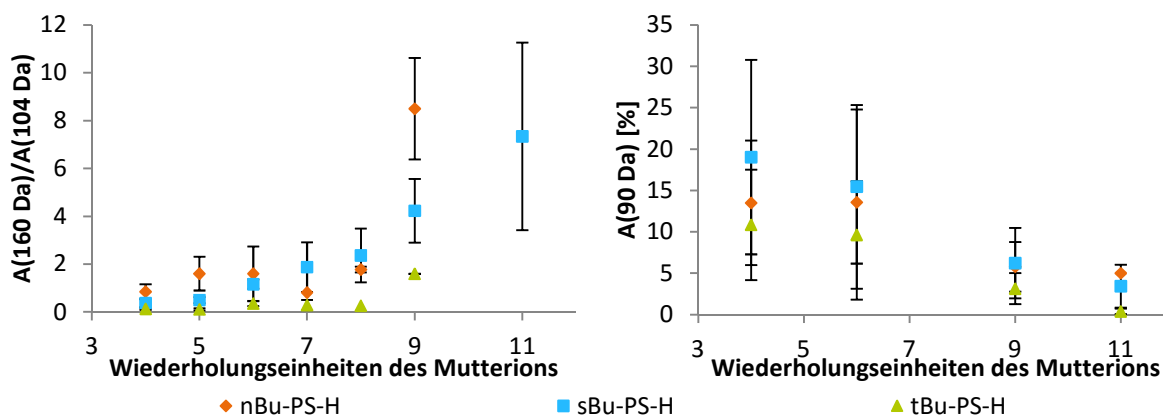


Abbildung 35. Auftragung der Flächenverhältnisse verschiedener Fragmentationen der Bu-PS-H. Links: Flächenverhältnis der Fragmentationen der Masse $m/z = 160$ Da ($C_{12}H_{16}^+$) zu denen der Masse $m/z = 104$ Da ($C_8H_8^+$), rechts: Flächenverhältnis des Fragments der Masse $m/z = 90$ Da ($C_7H_8^+$) zum entsprechenden Mutterion.

PS₆-H ($m/z = 789/792$ Da) ein Unterschied zwischen dem recht geringen relativen Flächenverhältnis der Fragmentensignale 160Da zu 104 Da des tBu-PS-H auf der einen Seite und dem größeren Flächenverhältnis der Fragmentensignale des nBu- bzw. sBu-PS-H auf der anderen Seite zu erkennen. Bei Bu-PS₉-H ($m/z = 1104$ Da) sind die Unterschiede der Flächenverhältnisse ausreichend groß, um eine Identifizierung der Endgruppenisomerie anhand der relativen Signalflächen auch unter Berücksichtigung der Fehlerbalken zu ermöglichen. nBu- $C_8H_8^+$ weist hierbei eine größere relative Fläche auf als sBu- $C_8H_8^+$, dessen relative Fläche wiederum größer ist als die des tBu- $C_8H_8^+$.

Dieses Verhalten ist vermutlich auf die unterschiedliche Stabilität der Endgruppen als Radikale zurückzuführen. Da tertiäre Kohlenstoffradikale stabiler sind als sekundäre und deren Stabilität wiederum größer als die primärer Kohlenstoffradikale, werden die t-Butylendgruppen leichter abgespalten, wodurch die Signalintensität und -fläche der diese Endgruppe tragenden Fragmente stärker abnimmt. Dies passt zu der Entwicklung der Dissoziationsenergien $E_{Diss,298}$ der C-H-Bindung (Tabelle 7), die zur Bildung der entsprechenden Butylradikale gespalten werden muss.^{91, 92}

Tabelle 7. Dissoziationsenergie $E_{Diss,298}$ der R-H-Bindung unter Bildung der isomeren Butylradikale.

R	$E_{Diss, 298}$ [kJ/mol]
n-C ₄ H ₉	425,4 ± 2,1
s-C ₄ H ₉	411,2 ± 2,0
t-C ₄ H ₉	404,3 ± 1,3

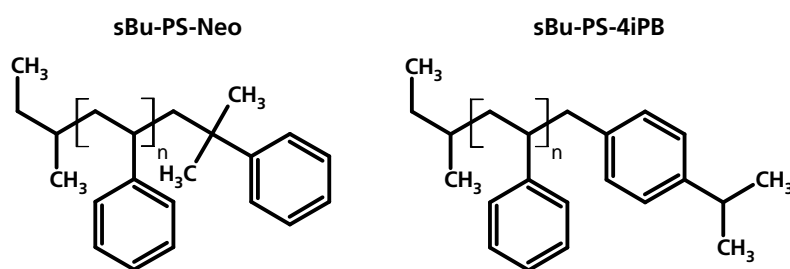
Die der geringeren Dissoziationsenergie zur Bildung der tertiären Radikale entsprechende höhere Stabilität bedeutet, dass dieses Radikal leichter und damit wahrscheinlicher abgespalten wird. Die Stabilität der Abgangsgruppen besitzt demnach einen starken Einfluss auf das Fragmentierungsverhalten der Mutterionen.^{88, 93}

Das Fragment der Masse 90 Da, dessen Signalintensität nach Vanden Eynde et al. auch eine leichte Endgruppenabhängigkeit besitzen sollte, zeigt in Abbildung 35 unter Berücksichtigung der Fehlerbalken keine Unterschiede zwischen den isomeren Endgruppen.

Die unterschiedlichen Flächenverhältnisse der Fragmentensignale bei 160 Da zu denen bei 104 Da ermöglichen es, durch He-CID-Experimente das entsprechende Isomer der Endgruppe für Bu-PS_n-H-Oligomere mit einem Polymerisationsgrad ab n=9 zu bestimmen.

Polystyrole mit isomeren Endgruppen der Summenformel C₁₀H₁₃

Neben den im vorigen Kapitel betrachteten Polystyrolen Bu-PS-H mit isomeren Butylgruppen am α -Ende wurde auch der Einfluss isomerer Endgruppen anstelle des Wasserstoffs am ω -Kohlenstoff der Polystyrolkette betrachtet. Als Modelle dienten hierbei die in Schema 28 dargestellten Systeme sBu-PS-C₁₀H₁₃, deren ω -Endgruppen durch Abbruch einer anionischen Polymerisation mit Neophylchlorid bzw. 4-*iso*-Propylbenzylchlorid in die Polymerketten eingebracht wurden. Die erhaltenen MALDI-CID-Spektren sind in Abbildung 36 wiedergegeben.



Schema 28. Strukturformeln der Modellsysteme sBu-PS-C₁₀H₁₃.

Die Fragmentspektren dieser Polystyrole zeigen die Fragmente, die auch in Abbildung 33 zu sehen sind. Zusätzlich dazu finden sich jedoch auch einige Fragmente, die nur oder zumindest überwiegend in jeweils einem der in Abbildung 36 gezeigten Spektren auftauchen. Die entsprechenden Massen dieser Fragmente sind, zusammen mit möglichen Fragmentstrukturen, in Tabelle 8 zusammengestellt. Auffallend für diese Fragmente ist, dass keines das Isotopenmuster, wie es für Silberaddukte typisch ist, aufweist. Es kann sich bei diesen Fragmenten somit nicht um Adduktionen, sondern es muss sich um Carbeniumionen handeln.

Diese Carbeniumionen könnten auf einen stoßinduzierten Ladungsübertrag vom Silberkation auf das Polymergerüst oder das entstandene Fragmentation zurückzuführen sein. Die

%Int. 47 mV 15 mV

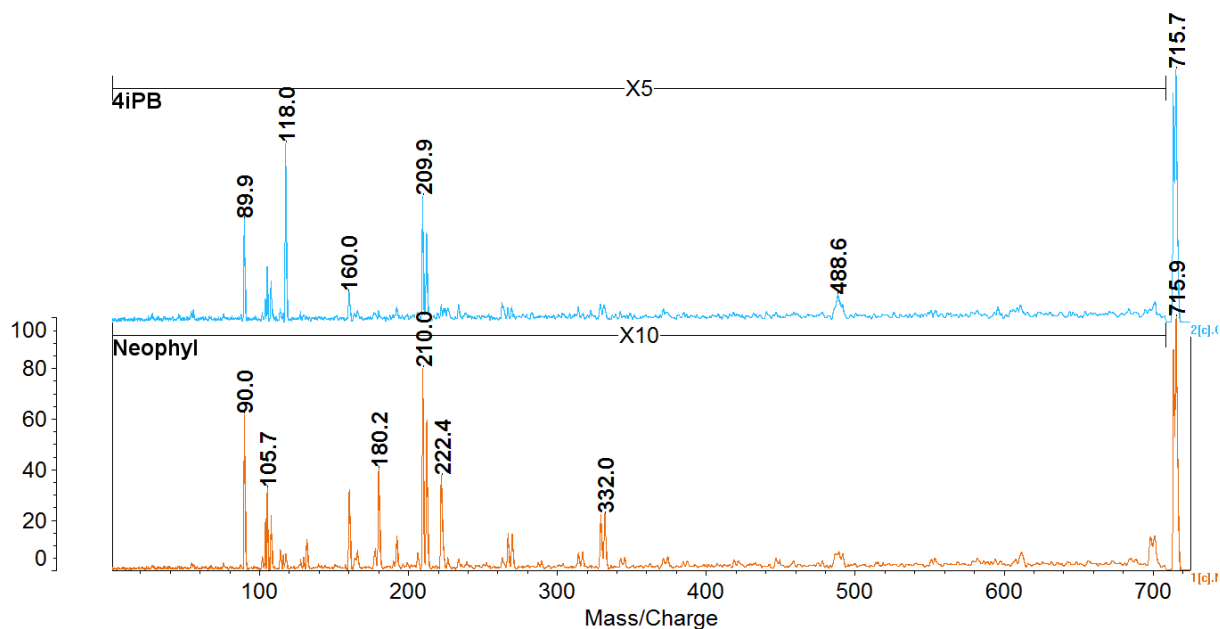


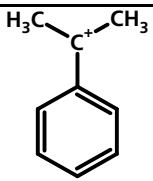
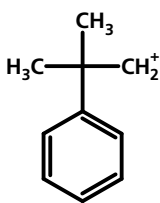
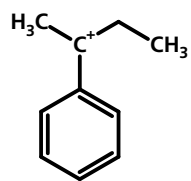
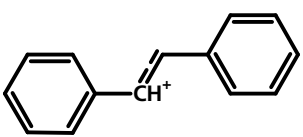
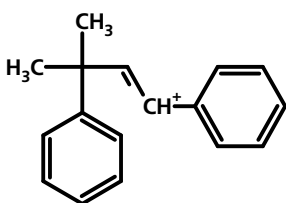
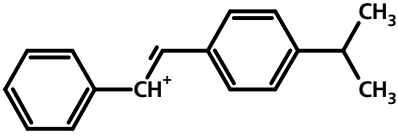
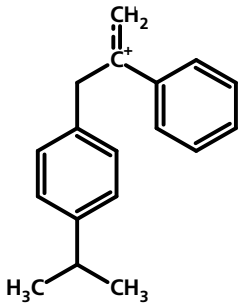
Abbildung 36. MALDI-CID-Spektren von Polystyrolen mit den isomeren Endgruppen Neophyl (Neo) und 4-*iso*-Propylbenzyl (4iPB) der Struktur $sBu-PS_4-C_{10}H_{13}+Ag^+$ ($m/z = 714/716$ Da).

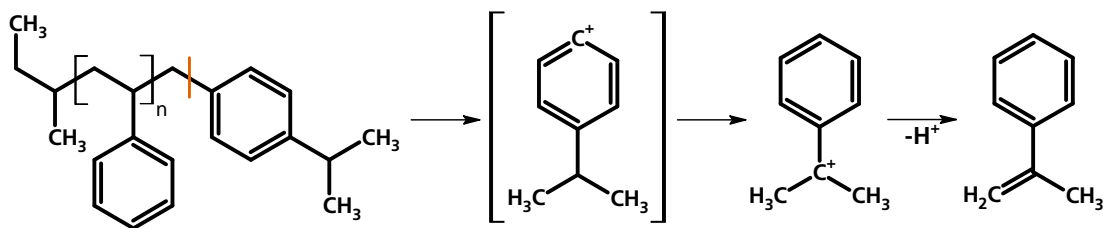
Ionisierungspotentiale des Silbers (7,57624 eV) und bspw. des Styrols ($8.464 \pm 0,001$ eV) sind gegenüber der kinetischen Energie des Mutterions (20 keV), ausreichend klein, dass ein Stoß mit einer kinetischen Energie von 20 keV die zusätzlich benötigte Energie zur Verfügung stellen könnte.⁷⁸ Von diesem Ladungsübertrag wird im Folgenden ausgegangen, wenn die Bildung der Carbeniumionen anhand von Reaktionsmechanismen radikalischer oder neutraler Teilchen diskutiert wird.

Das Signal bei 118 Da ist das stärkste neu auftretende Fragmentensignal für $sBu-PS-4-iso$ -Propylbenzyl (PS-4iPB). Es handelt sich hierbei vermutlich um ein α -Cumylcarbeniumion. Dieses könnte das Ergebnis eines Monomerunzippings (Schema 6a und c) sein, an dessen Ende schließlich die Endgruppe an der in Schema 29 gezeigten Bindung abgespalten wird. Das entstehende sehr energiereiche Phenylkation könnte anschließend durch einen Hydridtransfer zum stabileren α -Cumylcarbeniumion umlagern. Dieses relativ stabile Kation könnte sich durch die Eliminierung eines Protons zu einem neutralen und energieärmeren 2-Phenylpropen (α -Methylstyrol) umwandeln.

Das α -Cumylcarbeniumion kann auch im Fall des $sBu-PS$ -Neophyl (PS-Neo) gebildet werden. In diesem Fall entsteht dieses Ion vermutlich ebenfalls durch Monomerunzipping, an dessen Ende die Bindung zwischen der ω -Wiederholungseinheit und dem benzyllischen Kohlenstoff-

atom der Endgruppe gespalten wird. Da die Signalintensität dieses Signals im Fall des PS-Neo deutlich geringer ist als im Fragmentspektrum des PS-4iPB, erfolgt die oben für den Fall des Tabelle 8. Massen und vorgeschlagene Strukturen der endgruppenspezifischen Fragmentationen der Polystyrole PS-Neo und PS-4iPB sBu-PS-C₁₀H₁₃.

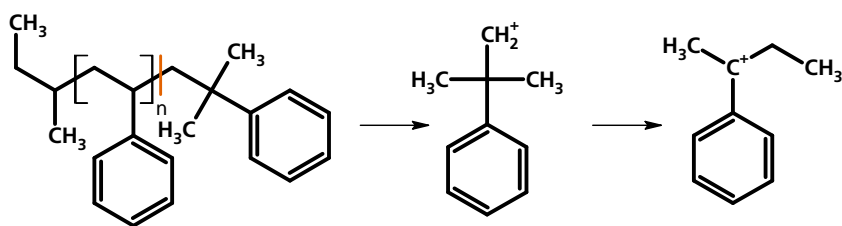
Masse des Fragmentations [Da]	Struktur	Polystyrol	Ag-Addukt
118		PS-4iPB	n
132	 	PS-Neo	n
180		PS-Neo	n
222	 	PS-Neo überwiegt	n
234		PS-4iPB	n



Schema 29. Bildung des α -Cumylcarbeniumions ($m/z = 118$ Da) und des 2-Phenylpropens.

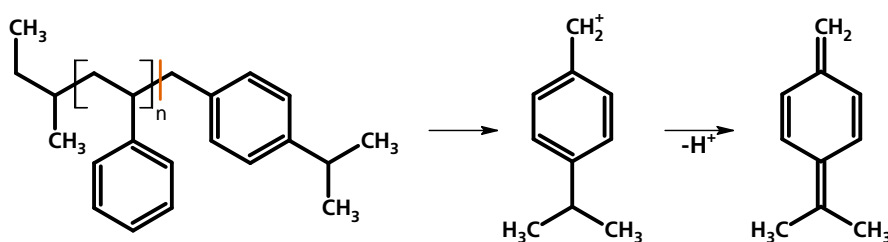
PS-4iPB diskutierte Eliminierung eines Protons unter Neutralisierung relativ schnell. Da bei der Fragmentierung des PS-4iPB dieses Fragment bei 118 Da sehr intensiv auftritt, wird der Hydridtransfer, der zwischen der Abspaltung der Endgruppe und der Neutralisierung stattfindet, vergleichsweise langsam erfolgen.

Das endgruppenspezifische Fragment mit der nächsthöheren Masse ist für PS-Neo bei $m/z = 132$ Da zu sehen. Dieses wird möglicherweise auf dem in Schema 30 gezeigten Weg gebildet. Die Stabilisierung des zunächst erzeugten primären Kations erfolgt durch Umlagerung zum tertiären Kation, das zudem durch den Phenylring weiter stabilisiert werden kann.



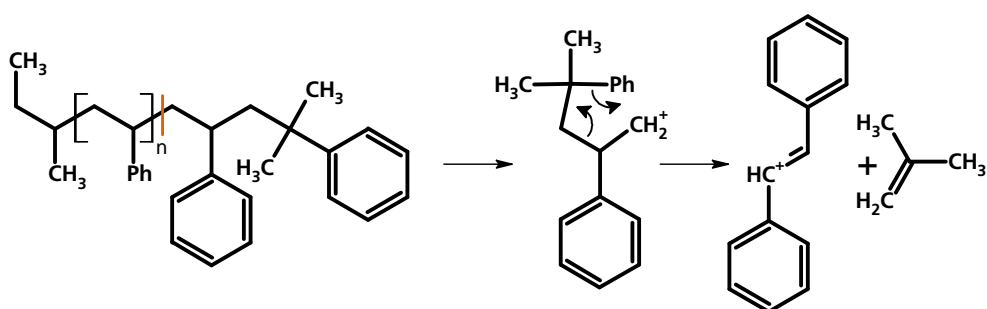
Schema 30. Möglicher Reaktionsweg zum Fragment bei $m/z = 132$ Da.

Im Fall des PS-4iPB weist das Signal bei $m/z = 132$ Da eine deutlich geringere Intensität auf als dies im Fragmentspektrum des PS-Neo der Fall ist. Dies kann dadurch erklärt werden, dass das zunächst gebildete 4-*iso*-Propylbenzylkation sich durch Abspaltung eines Protons in ein neutrales chinoides Molekül umwandeln kann, wie in Schema 31 gezeigt. Hieraus resultiert eine geringe Intensität für das geladene 4-*iso*-Propylkation ($m/z = 132$ Da), da das neutrale Molekül nicht vom Reflektron auf den Detektor umgelenkt werden kann.



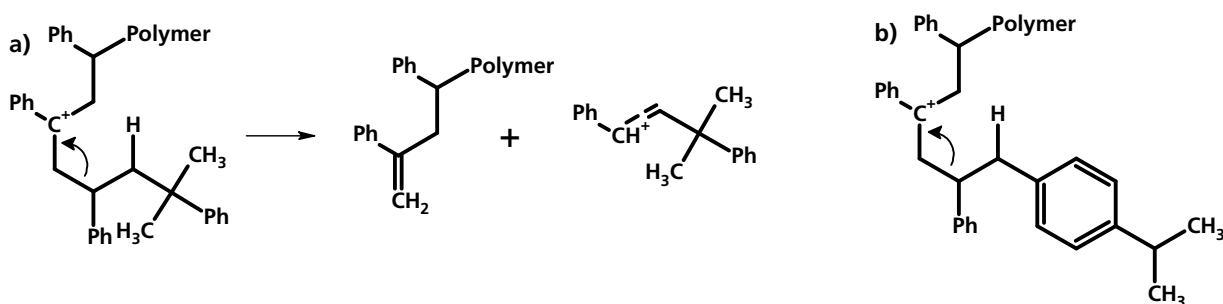
Schema 31. Möglicher Reaktionsweg des PS-4iPB zum Fragment bei $m/z = 132$ Da.

Das Fragmention, dessen Signal im Spektrum des PS-Neo bei $m/z = 180$ Da zu sehen ist, könnte auf dem in Schema 32 vorgestellten Weg entstehen. Da die postulierte Umlagerung im Fall des PS-4iPB so nicht möglich ist, kann dieses oder ein ähnliches Fragment gleicher Masse in diesem Fall nicht gebildet werden. Tatsächlich findest du dieses Fragmentensignal nur mit einer sehr geringen Intensität im Spektrum des PS-4iPB und ist somit zusammen mit dem weiter oben diskutierten Signal bei $m/z = 118$ Da für eine Unterscheidung der beiden isomeren Endgruppen geeignet.



Schema 32. Möglicher Reaktionsweg zur Bildung des Fragments bei $m/z = 180$ Da.

Ein weiteres Fragment, das für PS-Neo typisch ist und bei PS-4iPB deutlich weniger ausgeprägt auftritt, findet sich bei $m/z = 222$ Da. Hierbei handelt es sich um ein Fragment, das wie in Schema 33a am Beispiel von PS-Neo gezeigt gebildet werden kann. Dieser Mechanismus ist den in Schema 4 (S. 22) gezeigten Reaktionswegen sehr ähnlich. Die größere sterische Hinderung im Falle des PS-4iPB (Schema 33b) erschwert für dieses System die Bildung des korrespondierenden Fragmentions, was im CID-Spektrum des PS-4iPB zu einer verringerten relativen Signalintensität dieses Ions gegenüber der im CID-Spektrum des PS-Neo führt. Alternativ kann dieses Fragment auch über Monomerunzippping ähnlich Schema 6a (S.23) entstehen.



Schema 33. a) Möglicher Reaktionsweg zur Bildung des Fragments bei $m/z = 222$ Da am Beispiel des PS-Neo.

b) Übergangszustand im Falle des PS-4iPB.

Das Fragment bei $m/z = 234$ Da, das für PS-Neo kaum ausgeprägt ist, dafür jedoch für PS-4iPB stärker zu sehen ist, entsteht vermutlich durch Monomerunzipping eines primären Kations mit der Endgruppe $C_{10}H_{13}$, das durch einen heterolytischen Bindungsbruch gebildet wurde.

Anhand der diskutierten unterschiedlichen Fragmente (Tabelle 8) ist eine Unterscheidung der Endgruppenisomere möglich. Dies ist ein großer Unterschied gegenüber den Funden für isomere Bu-PS-H, deren Fragmentspektren keine unterschiedlichen Fragmentensignale aufwiesen. Während zur Unterscheidung letzterer die Flächenverhältnisse verschiedener Fragmentensignale zueinander oder zur Fläche des Signals des Mutterions betrachtet werden müssen, ist dies für die komplexeren Endgruppenisomere $C_{10}H_{13}$ nicht notwendig.

3.2.3. Fazit

Durch die Untersuchung der Fragmentierung einer Polymilchsäure H-PLLA-OH im Vorfeld der Studien zum Einfluss der Endgruppe wurde eine neue Fragmentierungsserie gefunden, die vermutlich aufgrund der hohen Stoßenergien in TOF/TOF-Instrumenten mit CID auftritt.

Ein Einfluss der Endgruppe auf das Fragmentierungsverhalten konnte sowohl für Polylactide als auch für Polystyrole gezeigt werden. Die mit den isomeren Pentanolen 1-Pentanol, 2-Pentanol und 3-Methyl-2-butanol initiierten Polylactide weisen zwar keine Unterschiede in den Massen der erhaltenen Fragmente auf, jedoch resultieren aus den unterschiedlichen Abspaltungstendenzen der Endgruppen unterschiedliche relative Signalintensitäten des Fragment $M - 70$ Da. Diese relativen Signalintensitäten können zur Unterscheidung der Endgruppe herangezogen werden. Das mit 1-Pentanol initiierte Polylactid kann unter Berücksichtigung der Fehlerbalken bereits ab neun Wiederholungseinheiten (745 Da) signifikant von den die verzweigten Isomere tragenden Polylactiden unterschieden werden. Für die Unterscheidung der letzteren ist die Differenz der Flächenverhältnisse erst ab zehn Wiederholungseinheiten signifikant.

Ähnliches ist auch bei den ebenfalls untersuchten Polylactiden mit den isomeren Octanolen 1-Octanol, 2-Octanol und 2-Ethylhexanol bei Betrachtung des Signals $M - 112$ Da zu beobachten. In diesem Fall kann die unverzweigte Endgruppe bereits ab sieben Wiederholungseinheiten ($m/z = 642$ Da) von den isomeren Estern unterschieden werden.

Durch Auswertung einer größeren Spektrenzahl ließen sich die Fehlerbalken der Flächenverhältnisse in Abbildung 30 und Abbildung 32 möglicherweise so weit verringern, dass auch für die kürzeren Oligomerketten eine Unterscheidung der isomeren Endgruppen möglich wird.

Polystyrole, die mit n-, s- und t-Butyllithium initiiert wurden, zeigten ebenfalls keine spezifischen Fragmente, die aufgrund ihrer Massen zur Unterscheidung herangezogen werden konnten. Jedoch weisen die unterschiedlichen Butylendgruppen unterschiedliche Tendenzen der Abspaltung auf, was sich in unterscheidbaren Flächenverhältnissen der Signale der Carbokationen des endgruppentragenden ($m/z = 160$ Da) und des unmodifizierten Styrols ($m/z = 104$ Da) niederschlägt. Das mit t-Butyllithium initiierte Polystyrol ist bereits bei sehr kurzen Oligomeren ($n = 6$, $m/z = 790/792$ Da) von den Polystyrolen mit isomeren Endgruppen zu unterscheiden. Letztere weisen ab neun Wiederholungseinheiten ($m/z = 1102/1104$ Da) signifikante Unterschiede der Flächenverhältnisse zueinander auf.

Anders als bei den mit isomeren Butyllithiumverbindungen initiierten Polystyrolen zeigen sich im Spektrum der mit isomeren Gruppen der Summenformel $C_{10}H_{13}$ terminierten Polystyrole auch Fragmente unterschiedlicher Massen, die auf die Struktur der Endgruppe zurückzuführen sind. So sind die Fragmente der Massen 132 Da, 180 Da und 222 Da im Spektrum des PS-Neo zu sehen, während PS-4iPB Signale bei $m/z = 118$ Da und 234 Da aufweist. Bei allen diesen Fragmenten, anhand derer Signale sich die isomeren Endgruppen unterscheiden lassen, handelt es sich um Carbeniumionen.

3.3. Einfluss isomerer Monomerstrukturen und –konnektivitäten

Neben den Endgruppen, die wie bereits gezeigt, einen Einfluss auf das Fragmentierungsverhalten der Oligomere besitzen, könnten auch isomere Monomerstrukturen oder unterschiedliche Mikrostrukturen durch unterschiedliche Verknüpfung der Monomereinheiten in der Polymerkette zu unterschiedlichen Fragmentationen führen. Der Einfluss der isomeren Monomereinheiten wird im Folgenden anhand von Polybutylmethacrylaten (PBMA) diskutiert, während die unterschiedlichen Mikrostrukturen an den Beispielen Polybutadien (PB), Polyisopren (PI) und diastereomere Polylactide betrachtet werden.

3.3.1. Polybutylmethacrylate

Als Beispiele für Polymere, deren Monomere sich durch isomere Seitenketten unterscheiden, wurden in der vorliegenden Arbeit Polybutylmethacrylate (PBMA) verwendet. Die untersuchten Polybutylmethacrylate (PBMA) wurden mit Lithium-Methyisobutanoat (MIB) initiiert und weisen die isomeren Seitenketten n-Butyl (PnBMA) und t-Butyl (PtBMA) auf (Schema 7, S. 24). Beispielhaft sind in Abbildung 37 die Fragmentspektren des Li^+ -Addukts des Tetramers MIB-BMA₄-H ($m/z = 678$ Da) zu sehen.

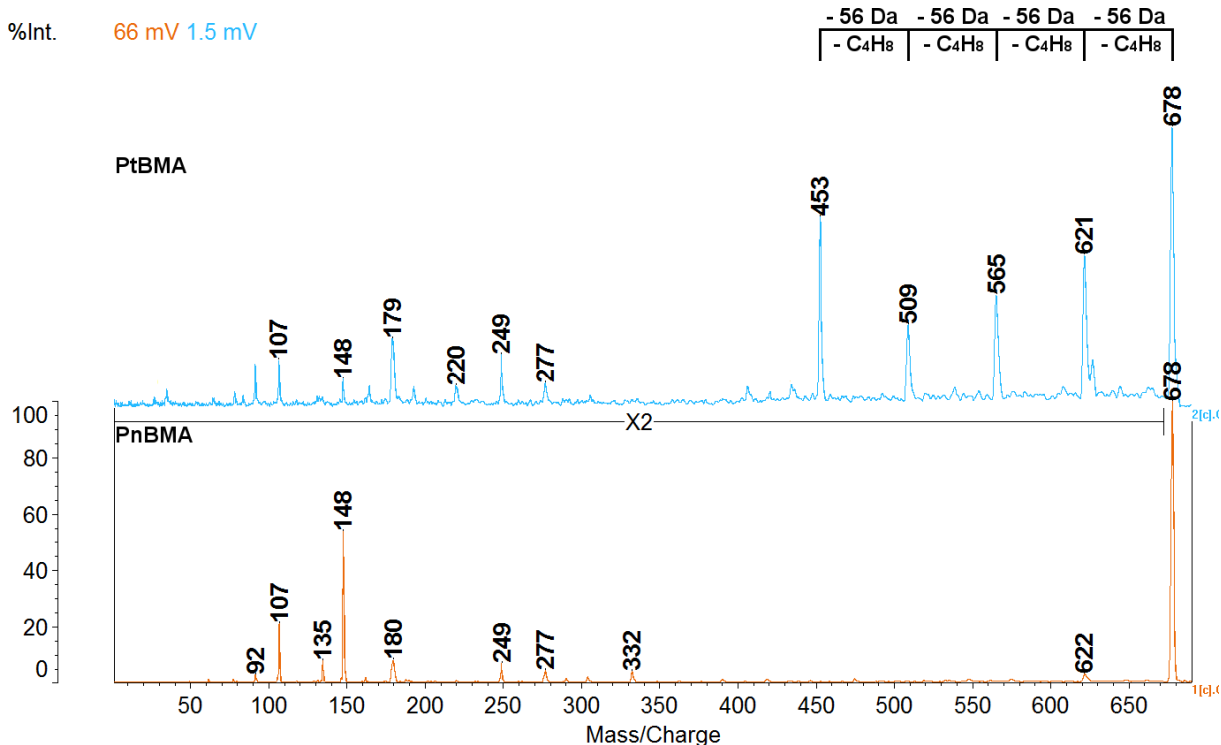


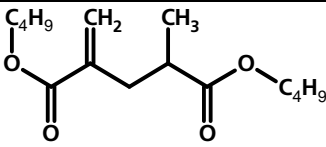
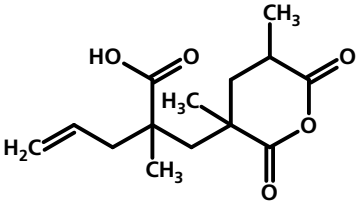
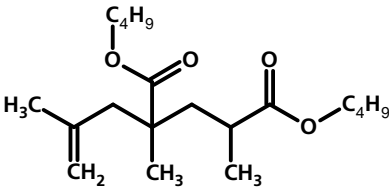
Abbildung 37. Vergleich der Fragmentspektren von PtBMA und PnBMA für das Beispiel des Oligomers bei 678 Da ($\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2\text{-PBMA}_4\text{-H+Li}^+$).

Die verschiedenen Massensignale sind in Tabelle 9 möglichen Strukturen der Fragmentationen zugeordnet. Besonders auffällig ist, dass im Falle des PtBMA die Signalintensitäten der Fragmentationen, die auf einer ($m/z = 621$ Da) oder mehrerer Seitenkettenabsaltungen ($m/z = 453$ Da, 509 Da, 565 Da) beruhen, sehr hoch sind. Im Gegensatz dazu ist für PnBMA nur ein schwaches Signal bei 622 Da zu sehen. Dies beruht auf unterschiedlichen Abspaltungstendenzen der Seitenkette bei Anwesenheit mehrerer β -Wasserstoffatome, wie auch der in Schema 8 (S. 25) gezeigte Mechanismus nahelegt.⁷⁰ Für PnBMA überwiegt hingegen das Monomerunzippen (Schema 9, S. 25), das bevorzugt bei Polyalkylacrylaten auftritt, deren Seitenketten keine oder nur wenige β -Wasserstoffe aufweisen.⁶⁸ Dies erklärt auch, warum das Signal bei $m/z = 148$ Da, das dem Li^+ -Addukt des Butylmethacrylats entspricht, im Fall des PnBMA, das nur zwei β -Wasserstoffe gegenüber den neun des PtBMAs besitzt, das intensivste Fragmentsignal ist.

Für die Fragmente bei $m/z = 92$ Da, 165 Da, 193 Da, 249 Da und 332 Da ist der in Schema 10 dargestellte Mechanismus, teilweise in Kombination mit der in Schema 8 dargestellten Abspaltung der Seitenkette, der wahrscheinliche Reaktionsweg. Ohne Verluste der Seitenkette erfolgt vermutlich die Bildung der Fragmente bei $m/z = 249$ Da (Schema 10, $\text{R}^1 = \text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2$, $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9$) und beim $m/z = 332$ Da (Schema 10, $\text{R}^1 = \text{C}_3\text{H}_7$, $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9$), wobei bei letzterem die Carboxylfunktion der Endgruppe ebenfalls abgespalten wurde.

Tabelle 9. Massen und vorgeschlagene Strukturen der Fragmentionen der Polybutylmethacrylate MIB-PBMA-H als Li⁺-Addukte.

Masse des Fragmentions [Da]	Struktur	PBMA
92		PtBMA
107		PnBMA, PtBMA
135		PnBMA
148		PnBMA, (PtBMA)
165		PtBMA, (PnBMA)
180		PtBMA, (PnBMA)
193		PtBMA
220		PtBMA
249		PtBMA, (PnBMA)

Masse des Fragmentations [Da]	Struktur	PBMA
		
277		PtBMA, (PnBMA)
332		PnBMA
453	M - 4 C ₄ H ₉	PtBMA
509	M - 3 C ₄ H ₉	PtBMA
565	M - 2 C ₄ H ₉	PtBMA
621	M - C ₄ H ₉	PtBMA, (PnBMA)

Anhand der vorliegenden Fragmentmassen ist davon auszugehen, dass die Kettenspaltung und der Verlust der Seitenkette einander nicht gegenseitig ausschließen. So ist das Fragment bei $m/z = 92$ Da vermutlich das Li^+ -Addukt der Methacrylsäure nach Schema 10 mit $\text{R}=\text{R}^1=\text{H}$. Das gleiche gilt für das korrespondierende Dimer bei $m/z = 165$ Da. Diese Fragmente sind bei PtBMA ausgeprägter als bei PnBMA, weil, wie bereits diskutiert, in ersterem die Seitenkette deutlich leichter abgespalten wird. Da die Fragmente bei $m/z = 92$ Da bzw. 165 Da nur mit sehr geringer Intensität auftreten und für das nach Schema 10 parallel zu ihnen gebildete Butylformiat (109 Da) kein Signal vorhanden ist, ist die Bildung dieser Fragmente von untergeordneter Bedeutung.

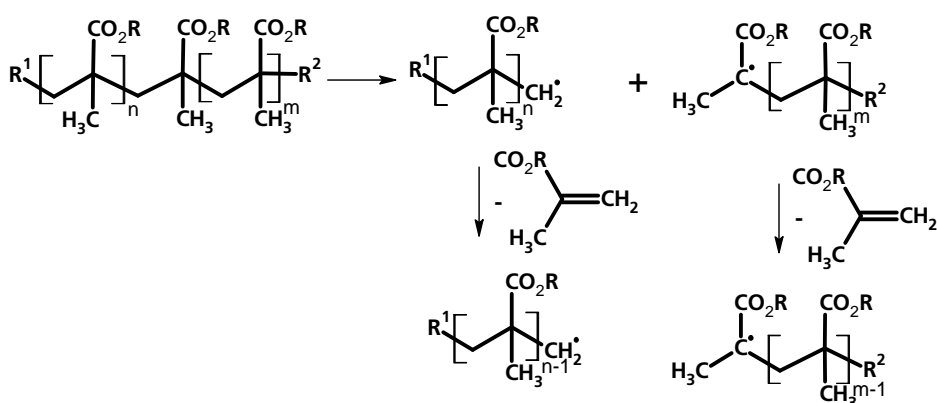
Das Signal bei $m/z = 107$ Da geht möglicherweise auf das Li^+ -Addukt der Endgruppe Methylisobutyrat zurück, das durch komplettes Monomerunzipping gebildet wird. Das Signal der nächsthöheren Masse im Fragmentspektrum des Poly-n-butylmethacrylats, $m/z = 135$ Da, könnte ein Acrylsäurebutylester als Li^+ -Addukt sein.

Des Weiteren sind noch einige Fragmentensignale zu nennen, die nahezu ausschließlich im Fragmentspektrum des Poly-t-butylmethacrylats auftreten. Das erste dieser Fragmente weist eine Masse von 180 Da auf und entspricht vermutlich dem Li^+ -Addukt des Dimers der Methacrylsäure. Dieses kann sowohl aus zwei Monomereinheiten als auch aus dem MIB-

tragenden Monomer, jeweils nach Abspaltung der beiden Alkylseitenketten, entstehen. Wie auch bei anderen bereits diskutierten Signalen ist dieses Fragmentensignal für Poly-t-butylmethacrylat stärker ausgeprägt als für das isomere Poly-n-butylmethacrylat, da die tertiäre Seitenkette aufgrund ihrer höheren Anzahl an β -Wasserstoffatomen leichter nach Schema 8 abgespalten wird als die primäre Seitenkette. Das gilt ebenso für das Fragmentensignal bei 193 Da, das der Masse einer Methacrylsäureeinheit mit der MIB-Endgruppe entspricht. Dieses Fragment könnte durch Monomerunzipping nach Schema 9 oder Schema 10 ($R^1 = \text{MIB}$) gebildet werden. Auch das Fragment bei $m/z = 220$ Da könnte sowohl durch Monomerunzipping als auch nach Schema 10 entstehen. In Schema 10 entspricht R_2 einem Wasserstoffatom. Das Fragment kann jedoch auch durch gleichzeitige oder sukzessive Spaltung der Kette als auch der MIB-Endgruppe gebildet werden.

Das Fragmentensignal bei 332 Da, das nur im CID-Spektrum des Poly-n-butylmethacrylats auftritt, entspricht vermutlich dem Dimer nach Schema 10 mit $R^2 = \text{H}$.

Das Signal bei 277 Da, das in beiden Spektren nur schwach ausgeprägt ist, könnte auf unterschiedliche Strukturen zurückzuführen sein. Die erste, die vermutlich im Fall des Poly-n-butylmethacrylats überwiegen dürfte, könnte nach Schema 34 analog Schema 9 ($R^2 = \text{H}$, $R = \text{C}_4\text{H}_9$) aus dem tertiären Radikal entstehen. Die Struktur, die für ein Fragment des Poly-t-butylmethacrylats ebenfalls möglich erscheint, ist ein gemischtes Säureanhydrid aus Acryl- und Methacrylsäureeinheiten (Schema 11), nachdem die t-Butylseitenketten und die Endgruppe zuvor abgespalten wurden.



Schema 34. Fragmentierung von Polyalkylacrylaten unter Bildung des Fragments bei $m/z = 277$ Da mit $R^2 = \text{H}$ und $R = \text{C}_4\text{H}_9$.

Da sich die Fragmentspektren der hier betrachteten Polybutylmethacrylate stark unterscheiden, gibt es eine breite Auswahl an Signalen, die in weiteren Untersuchungen zur Identifizierung der einzelnen Isomere verwendet werden können. Die sehr intensiven Signale, die durch die sukzessive Abspaltung der Seitenketten des Poly-t-butylmethacrylates entstehen,

scheinen hierfür besonders geeignet. Für noch durchzuführende Untersuchungen zur Bestimmung des Anteils von t-Butylmethacrylat bzw. n-Butylmethacrylat in Copolymeren bietet sich eher der Vergleich der Signalfächen des Butylmethacrylats (148 Da) und der Methacrylsäure (92 Da) an.

3.3.2. Polybutadiene

Die isomeren Polybutadiene (PB) PB-1,4 und PB-1,2 (Schema 12, S. 27) wurden fragmentiert und die erhaltenen Fragmentspektren miteinander verglichen. Abbildung 38 zeigt die CID-Spektren am Beispiel des Mutterions bei $m/z = 924$ Da (sBu-PB₁₄-H).

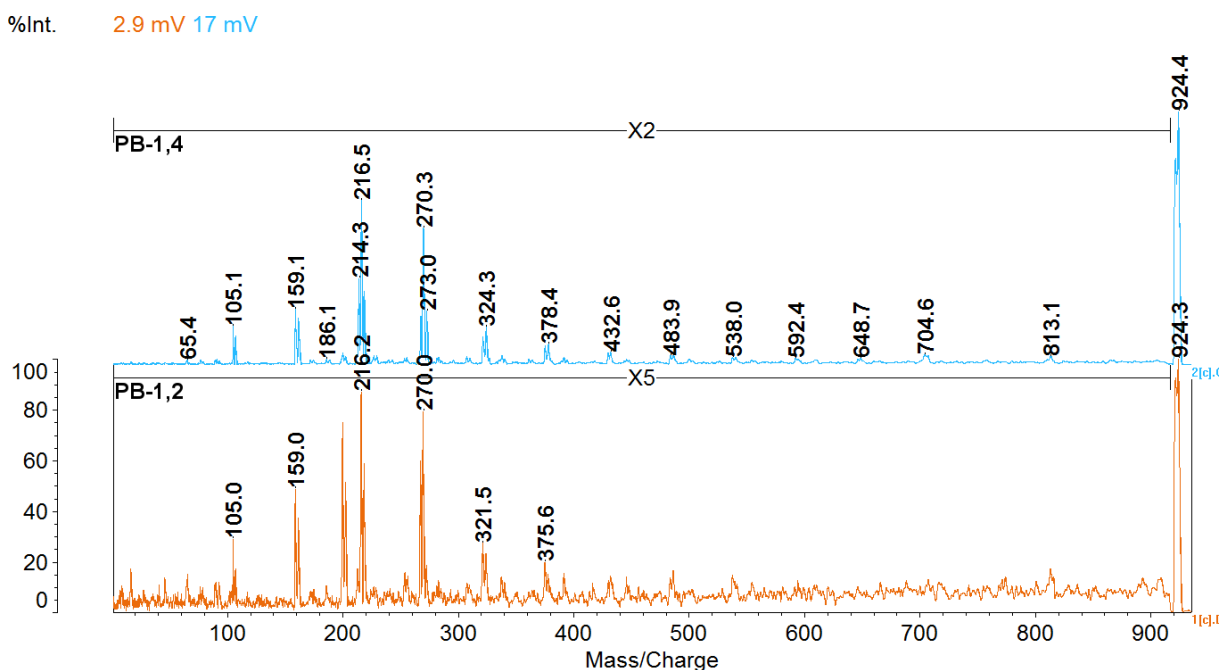
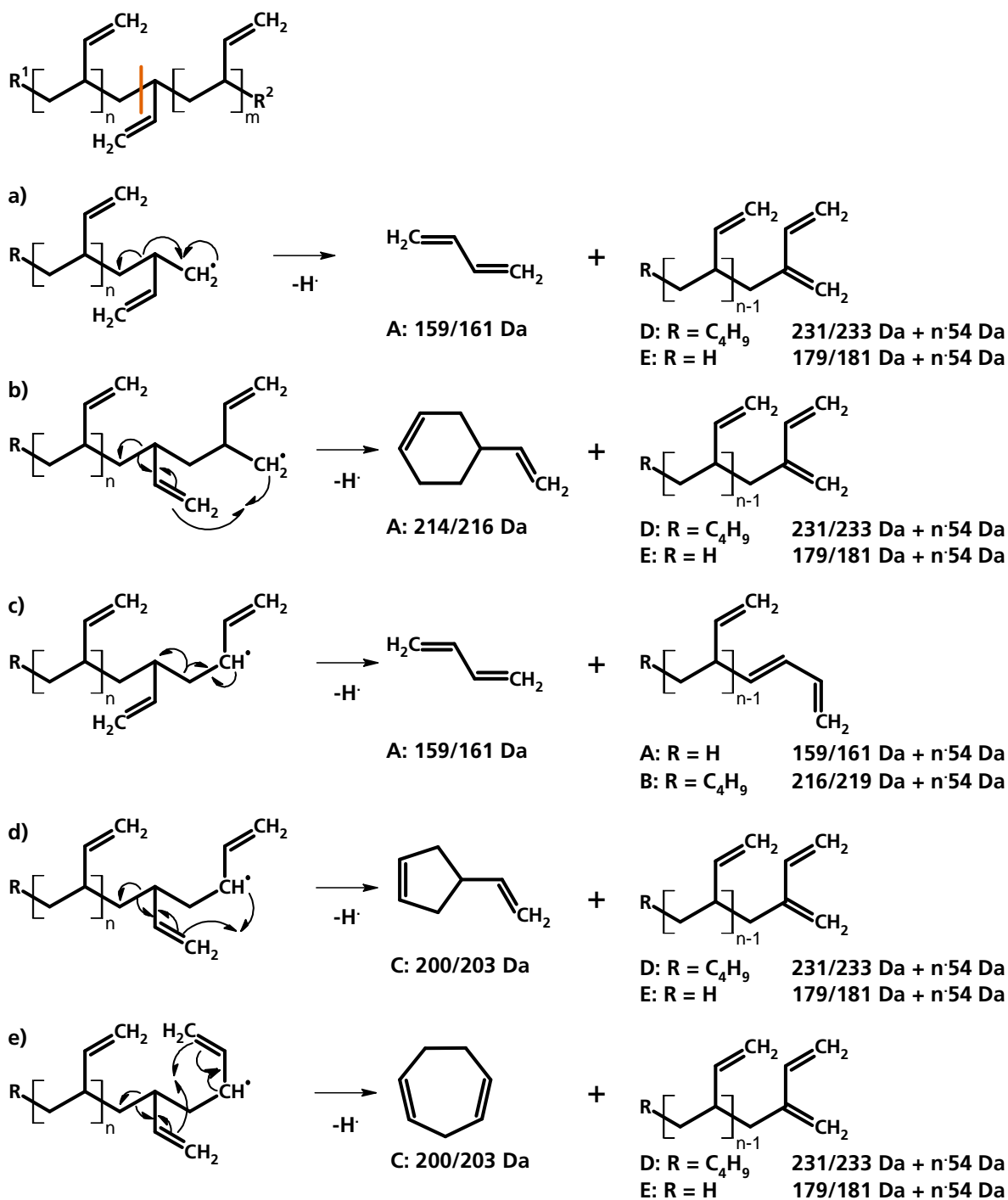


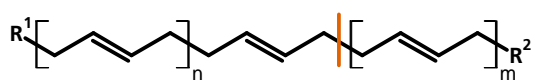
Abbildung 38. Fragmentspektren von Polybutadien-1,2 und Polybutadien-1,4 ($m/z = 924$ Da).

In den Fragmentspektren der isomeren Polybutadiene treten die Signale der Ag^+ -Isotope bei 105/108 Da statt 107/109 Da auf. Des Weiteren ist in beiden Spektren ein deutliches Signal bei $m/z = 216/218$ Da zu sehen, das den Beginn der Serie B in Schema 35 (PB-1,2, nach Schema 13) und Schema 36 (PB-1,4, nach Schema 14) darstellt und das zumindest teilweise auf $[\text{sBu-C}_4\text{H}_6 + \text{Ag}]^+$ zurückzuführen und vermutlich durch Monomerunzippen entstanden ist. Auch die Serie A, die bei dem Signalkaap $m/z = 159/161$ Da, dem Silberaddukt des Butadiens, ihren Ursprung hat, tritt in beiden Fällen auf (Schema 35, Schema 36).^{74, 75} Aufgrund der deutlich schlechteren Qualität des Fragmentspektrums ist diese Serie im Fragmentspektrum des Polybutadiens-1,2 nur für die kürzeren Fragmente zu erkennen.

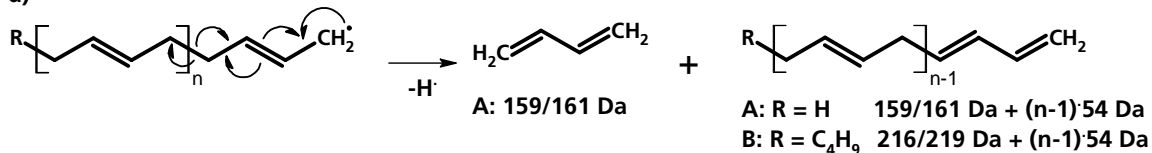
Die Bildung der Serie A ausgehend vom Signal 159/161 Da, deren nächstes Element das Signal bei 214/216 Da ist, lässt sich sowohl für Polybutadien-1,2 als auch für Polybutadien-1,4 auf das Monomerunzippen des protonenterminierten Kettenfragments zurückführen. Alternativ kann diese Serie auch durch eine Kombination aus Monomerunzippen und der Eliminierung von Wasserstoff aus der s-Butylengruppe entstehen.



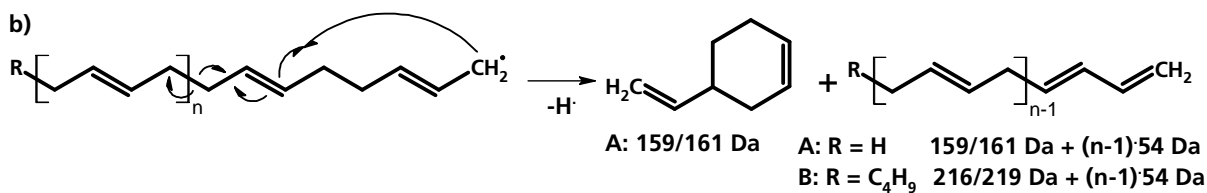
Schema 35. Fragmentierung von Polybutadien-1,2 nach Schema 13 mit Zuordnung der Serien A, B, D und E. Die angegebenen Massen entsprechen den experimentellen Massen der Silberaddukte.



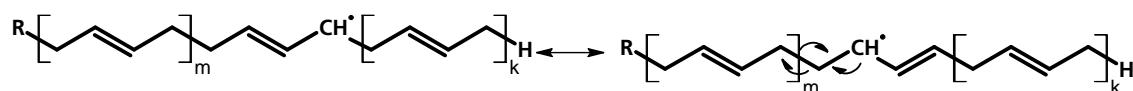
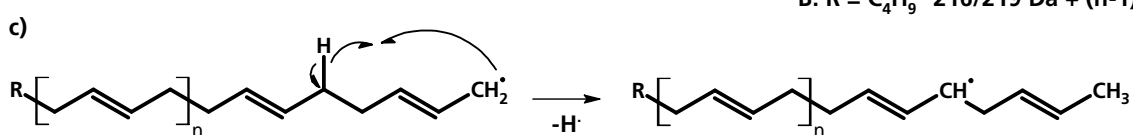
a)



b)



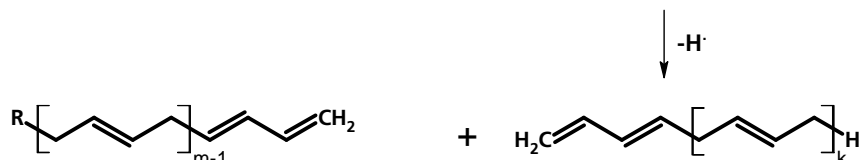
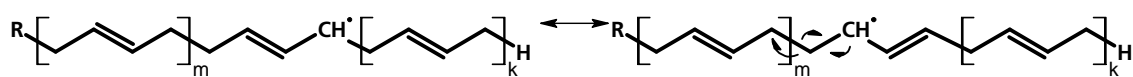
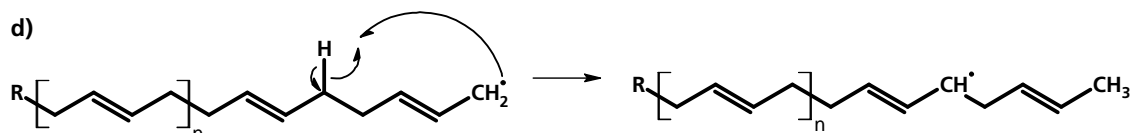
c)



A: R = H 159/161 Da + (n-1)·54 Da
B: R = C₄H₉ 216/219 Da + (n-1)·54 Da

A: 159/161 Da + k·54 Da

d)



A: R = H 159/161 Da + (n-1)·54 Da
B: R = C₄H₉ 216/219 Da + (n-1)·54 Da

A: 159/161 Da + k·54 Da

Schema 36. Fragmentierung von Polybutadien-1,4 nach Schema 14 mit Zuordnung der Serien A, und B. Die angegebenen Massen entsprechen den experimentellen Massen der Silberaddukte.



Schema 37. Zusätzlich zu Schema 36 vorgeschlagene Fragmentierungswege des Polybutadien-1,4.

In beiden Fällen dürfte das Monomerunzipping ausgehend vom sekundären allylischen Radikal, das zu den Serien A und B (Schema 35a, c und Schema 36a) führt, eine wichtige Rolle spielen. Serie A ist bei höheren Fragmentmassen die ausgeprägteste Serie in beiden Fragmentspektren, während Serie B bei 216/219 Da und 270/273 Da, dem Monomer bzw. Dimer mit s-Butylendgruppe, ebenfalls ein starkes Signal zeigt. Die hier beobachteten Massendifferenzen zwischen den Adduktionen der beiden häufigsten Silberisotope stimmen nicht mit der erwarteten Massendifferenz von 2 Da überein. Dies könnte zum einen die Folge

der von Cotter et al. berichteten Unsicherheit bei MS/MS-Experimenten am AXIMA TOF² von ± 1 Da sein oder aber aus einer unzureichenden Fragmentkalibrierung resultieren.³⁶

Die CID-Spektren der isomeren Polybutadiene zeigen einen deutlichen Unterschied im Bereich zwischen 200 und 220 Da, der in Abbildung 39 vergrößert und mit Zuordnung der unterschiedlichen Signale zu den Serien in Schema 35 und Schema 36 dargestellt ist.

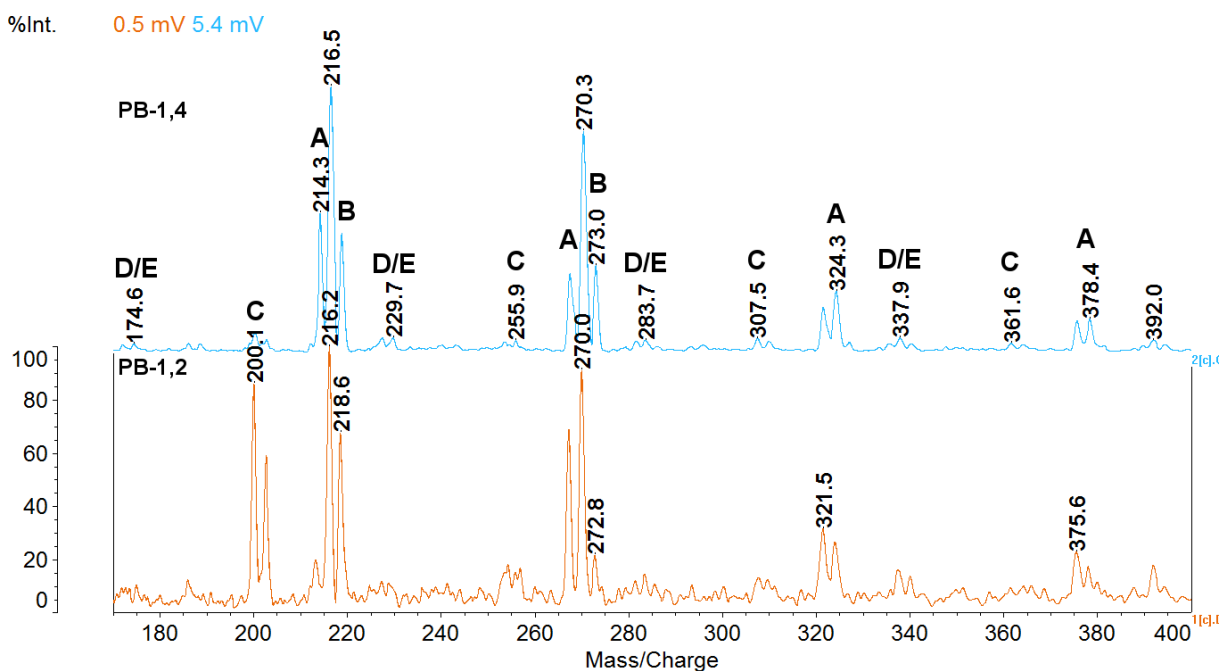


Abbildung 39. Ausschnitt mit signifikanten Unterschieden der Fragmentspektren von Polybutadien-1,2 und Polybutadien-1,4 ($m/z = 924$ Da) und Benennung der unterschiedlichen Serien.

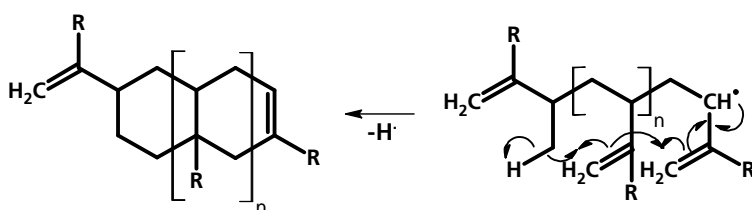
In der Vergrößerung des Ausschnitts zwischen 170 und 400 Da (Abbildung 39) sind im Spektrum des Polybutadiens-1,4 die schwach ausgeprägten Serien D und E zu sehen, die aufgrund des deutlich schlechteren SNR im Falle des Polybutadiens-1,2 erst oberhalb von 336/338/340 Da zu erkennen sind. Serie D ist gegenüber der Serie B um 14 Da zu höheren Massen verschoben, was nach Schema 35 und Schema 36 jeweils einer zusätzlichen Methylengruppe entspricht. Dies resultiert daraus, dass im Falle des Polybutadiens-1,2 die Kettenspaltung relativ zur vinylischen Doppelbindung sowohl zum α - als auch zum ω -Ende hin erfolgen kann. Das Gleiche gilt für Serie E gegenüber Serie A.

Die sehr schwache Ausprägung der Serien D und E (Schema 35a, b, d, e und Schema 37a) könnte im Falle des Polybutadiens-1,2 am primären Radikal liegen, das der vermutete Ausgangspunkt zur Bildung dieser Serien ist. Möglicherweise erfolgt die Depolymerisierung ausgehend von diesem Radikal so schnell, dass die zur Erzeugung der Serien D und E notwendige Bildung der konjugierten Doppelbindungen als alternativer Reaktionsweg nur selten zum Tragen kommt. Für Polybutadien-1,4 ist demgegenüber möglicherweise das

Monomerunzipping schneller als das Backbiting des Radikals am Kettenende, so dass die durch Backbiting entstehenden Fragmente nur in geringem Maße gebildet werden können.

Die größten Unterschiede des Fragmentspektrums des Polybutadiens-1,2 in Abbildung 39 gegenüber dem CID-Spektrum des Polybutadiens-1,4 sind das Auftreten des Dubletts bei 200/203 Da (Fragment C) und das Auftreten der Signale bei 216/219 Da (Serie B) als Dublett statt eines Triplets 214/216/219 Da bei Polybutadien-1,4.

Das deutlich ausgeprägte Dublett 200/203 Da (Fragment C) im Fragmentspektrum des Polybutadiens-1,2 könnte durch Zyklisierung nach Schema 35d und e entstehen. Für das Fragment C sind bei höheren Massen keine bzw. nur sehr schwache Signalintensitäten für Fragmente einer möglicherweise zugehörigen Serie zu erkennen. Die Struktur der höheren Serienanaloge des Fragments C könnte hierbei entweder durch die Bildung von „Leitermolekülen“ nach Schema 38, wie sie von Binder⁹⁴ in Polydienen nachgewiesen wurden, oder durch Makrozyklen erklärt werden. Cataldo wies jedoch nach, dass „Leiterpolymere“ bei einem thermischen Abbau, d.h. über einen radikalischen Mechanismus, nicht gebildet werden.⁹⁵ Da bei hochenergetischen CID-Experimenten ebenfalls radikalische Reaktionen überwiegen, ist die Entstehung derartiger Fragmentstrukturen unwahrscheinlich.



Schema 38. Struktur eines möglichen "Leiterpolymers" aus Polybutadien ($\text{R} = \text{H}$) oder Polyisopren ($\text{R} = \text{CH}_3$).

Zudem wäre zur Entwicklung der höheren Oligomere dieser Serie eine hohe Ordnung im Molekül von Nöten, da die Vinylreste der Kette möglichst benachbart sein müssten, um in einen sechsgliedrigen Übergangszustand überführt werden zu können. Aufgrund der hohen sterischen Ansprüche ist eine solche Anordnung jedoch nicht zu erwarten. Die Bildung dieser Anordnung müsste zudem innerhalb der Flugzeit von der Kollisionszelle zum Reflekttron erfolgen. Im Fall des Polybutadiens-1,4 entstünde bei der Bildung des Fragments C (Schema 37a) außerdem ein primäres Radikal, das nicht allylisch ist und damit nicht mesomeriestabilisiert werden kann. Da dies energetisch ungünstiger ist als das allylische Ausgangsradikal, dürfte der alternative Weg, der zur Bildung eines Fragments der Serien A oder B führt, deutlich bevorzugt sein. Der für das Fragment C postulierte Zyklus könnte auch größer ausfallen, wenn das vorhergehende Backbiting nicht an der direkt benachbarten Monomereinheit angreift, sondern an einer weiter entfernten Doppelbindung der Kette

geschieht. All dies erklärt, warum das Fragment C und die darauf aufbauende Serie nur eine geringe Signalintensität aufweisen.

Im Fragmentspektrum des Polybutadien-1,4 ist im Gegensatz zu dem des Polybutadiens-1,2 im Bereich von 200 bis 220 Da (Abbildung 39) hauptsächlich eine Signalgruppe bei 214/216/219 Da zu beobachten. Hierbei handelt es sich um ein Triplett, das durch die Überlagerung der Silberaddukte zweier unterschiedlicher Fragmente gebildet wird. In diesem Fall handelte es sich zum einen um das Dublett 214/216 Da (Serie A, R = H) und um 216/219 Da (Serie B, R = C₄H₉), die sich hinsichtlich ihrer Endgruppen nach Schema 36 unterscheiden. Polybutadien-1,2 weist hier hingegen nur das Dublett der Serie B auf. Möglicherweise ist dies auf die höhere Stabilität der sekundären allylischen Radikale für beide Serien des Polybutadiens-1,4 sowie der Serie B des Polybutadiens-1,2 in Vergleich zur Stabilität des primären alkylischen Radikals des linearen Dimers der Serie A bei PB-1,2 zurückzuführen. Die geringere Stabilität des primären Radikals könnte die weitere Depolymerisierung zum Monomer (161/163 Da) soweit begünstigen, dass das Dimer des PB-1,2 bereits während der Flugzeit zum Reflektoren weiter zerfällt.

Die Intensitätsverhältnisse der Fragmente resultieren nach Betrachtung der unterschiedlichen Reaktionswege demnach aus den Bindungsstärken der Einzelbindungen im Polymer, d.h. die aliphatische Einzelbindung zwischen den Allylkohlenstoffen bei Polybutadien-1,4 bzw. zwischen den Allylkohlenstoffen und der nicht aktivierten Methylengruppe bei Polybutadien-1,2 ist deutlich schwächer als die allylische Einzelbindung.

Eine Unterscheidung zwischen den Isomeren des Polybutadiens kann anhand der Dublettsignale 200/203 Da des Fragments C und 214/216 Da der Serie A geschehen. Es bleibt zu untersuchen, ob durch Vergleich der Signalflächen dieser Signale untereinander oder nur eines der beiden Signale der Dubletts zum Signal 218 Da es möglich ist, den Anteil der Isomere in einem Copolymer zu bestimmen. Das mittlere Signal dieses Triplets (216 Da) ist, auch wenn es eines der stärksten Fragmentsignale ist, dafür nicht geeignet, da es im Fall des Polybutadiens-1,4 die Überlagerung zweier Dublettsignale darstellt.

3.3.3. Polyisoprene

Als weiteres Beispiel für unterschiedliche Mikrostrukturen von Polymeren ausgehend von Monomeren identischer Struktur und den Einfluss dieser Strukturen auf das Fragmentierungsverhalten der Polymere wurden in der vorliegenden Arbeit Polyisopren-1,4 (PI-1,4) und Polyisopren-3,4 (PI-3,4) untersucht.

Abbildung 40 zeigt die Fragmentspektren der untersuchten Polyisoprene für das Oligomer bei $m/z = 1256$ Da (sBu-PI₁₆-H). In beiden Spektren sind jeweils die Signale der Silberionen wie bereits zuvor im Fall der Polybutadiene um 2 Da verschoben zu 105/107 Da zu sehen sowie das ebenfalls um 2 Da verschobene Signal des Monomer-Silberadduktions $[C_5H_8+Ag]^+$ bei 173/175 Da, das auch der Ausgangspunkt der Serie A ist. Dieses dürfte ebenso wie die bei 230/232 Da beginnende Serie B auf Monomerunzippling beruhen. Mögliche Mechanismen der Bildung dieser Serien sind für Polyisopren-3,4 in Schema 39 sowie für Polyisopren 1,4 in Schema 40 und Schema 41 dargestellt. Während Serie B weiterhin die sBu-Initiatorgruppe trägt, entstammt Serie A vermutlich dem Kettenfragment, das während der Synthese mit Protonen terminiert wurde. Die Fragmente der Serie A geringer Masse könnten zudem nach Schema 39a, b und c sowie Schema 40a und b aus der Kettenmitte stammen.

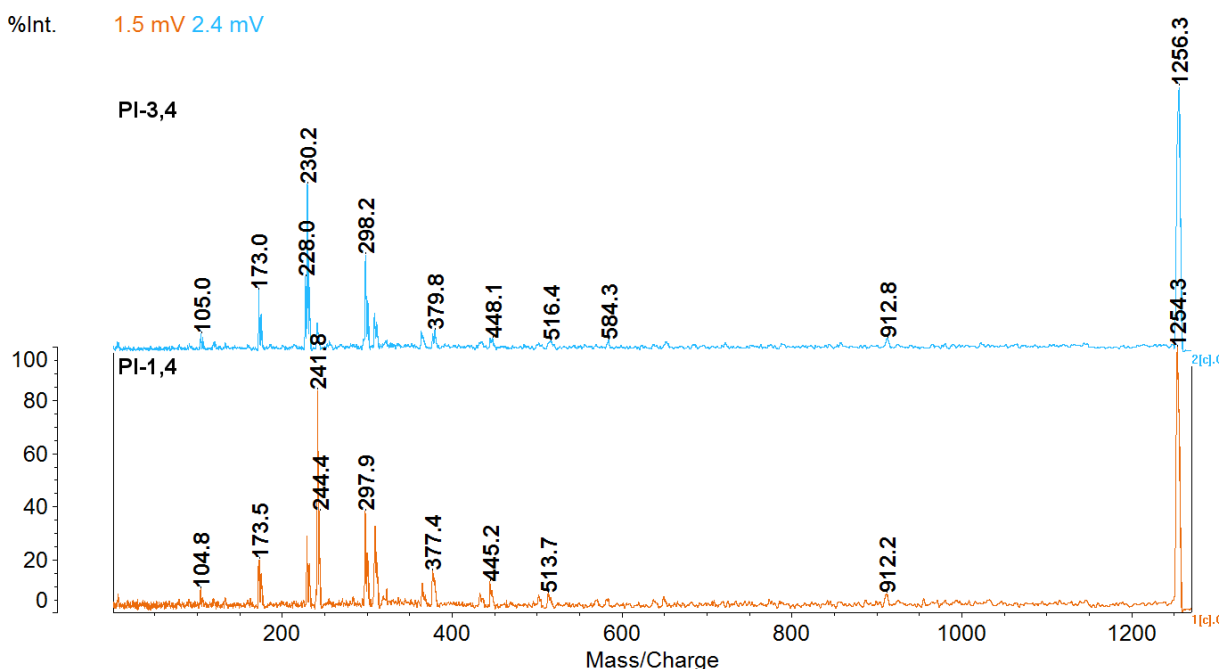
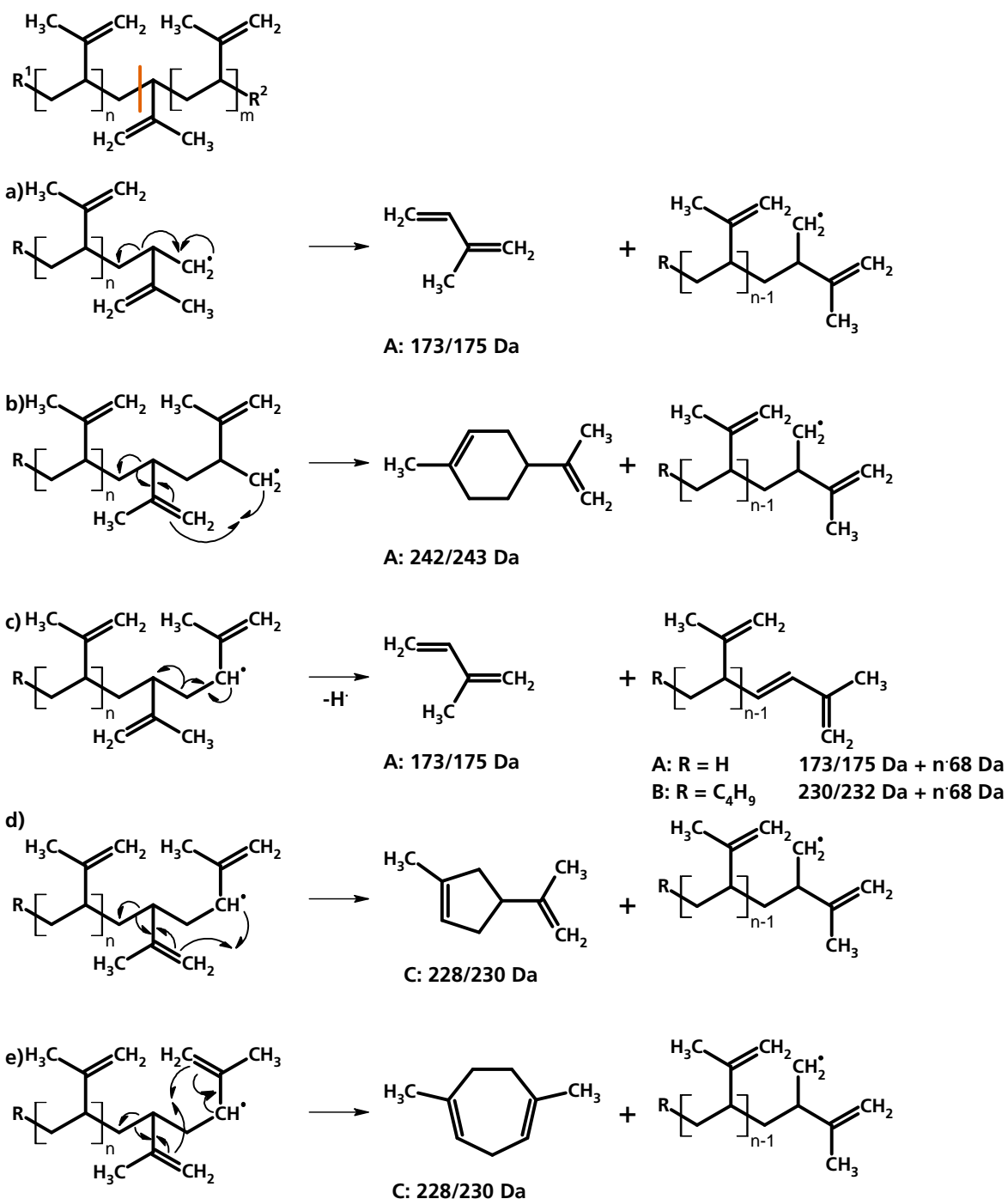


Abbildung 40. Fragmentspektren von Polyisopren-1,4 und Polyisopren-3,4.

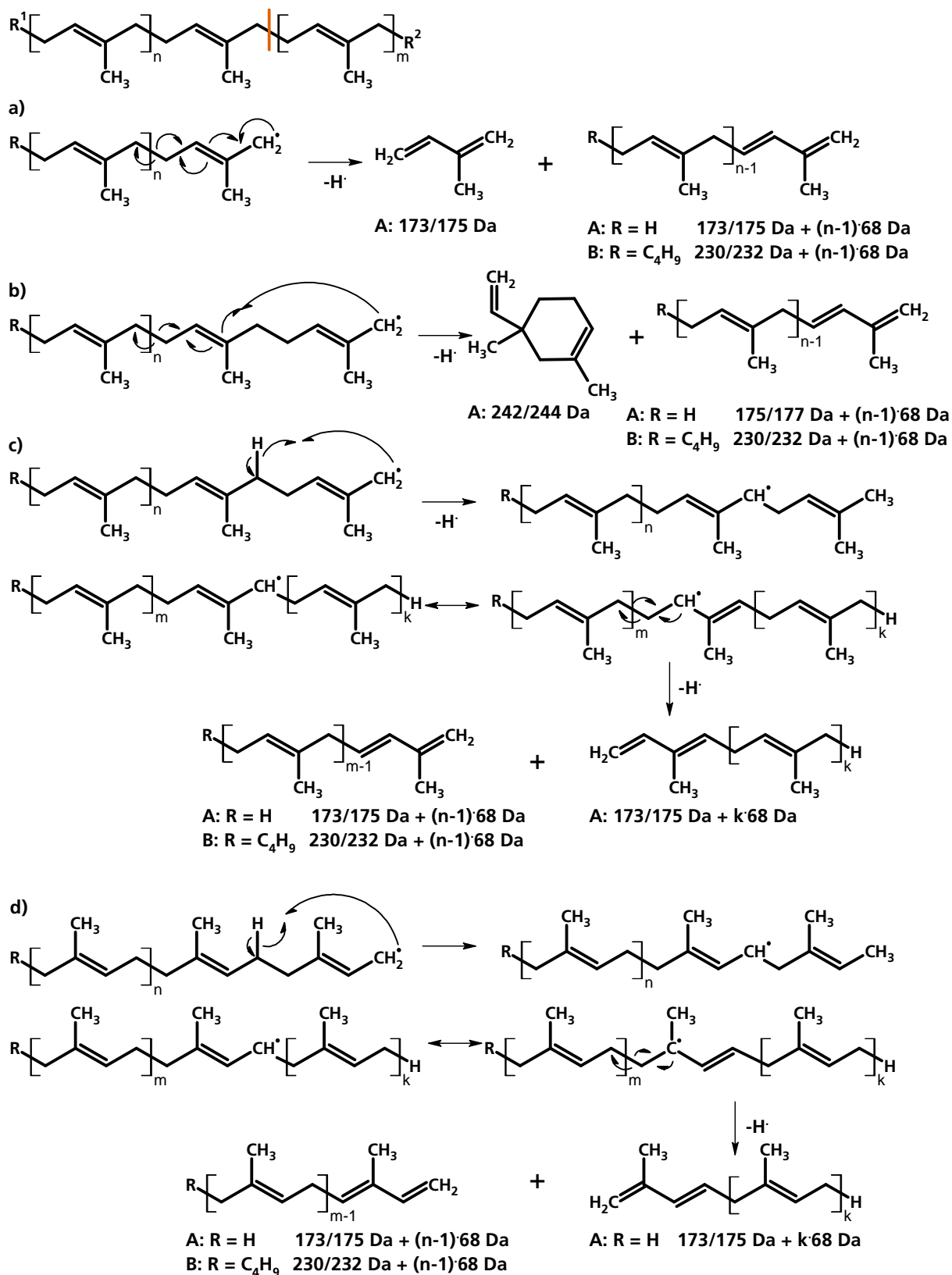
Die Unterschiede der Fragmentspektren sind im Bereich zwischen 225 und 245 Da am stärksten ausgeprägt. Dieser Abschnitt ist daher, zusammen mit den nächsten Signalen der jeweiligen Serien, in Abbildung 41 vergrößert dargestellt.

Auffällig an den Fragmentspektren (Abbildung 41) ist hier, dass für Polyisopren-1,4 die Signale der Serie A bei 242/244 Da, die dem Fragment $[PI_2+Ag]^+$ entsprechen könnten, deutlich ausgeprägter sind als die Signalgruppe der Serie B bei 230/232 Da ($[sBu-PI+Ag]^+$), während für Polyisopren-3,4, auch durch den Beitrag des Fragments C zum Triplet 228/230/232 Da, das Gegenteil der Fall ist. Hierfür sind zwei unterschiedliche Effekte



Schema 39. Fragmentierung von Polyisopren-3,4 nach Schema 12 mit Zuordnung der Serien A, B und C. Die angegebenen Massen entsprechen den experimentellen Massen der Silberaddukte.

verantwortlich, die beide vermutlich auf das unterschiedliche sterische Verhalten der Polymere aufgrund der isomeren Strukturen der Isoprenwiederholungseinheiten zurückführen sind. Zum einen wird im Polyisopren-3,4 die Intensität des Triplets im Vergleich zu Polyisopren-1,4 erhöht, zum anderen nimmt die Intensität des Signals der Serie A bei 242/244 Da bei Polyisopren-3,4 gegenüber der im Falle des Polyisopren-1,4 deutlich ab. Diese beiden Effekte werden im Folgenden erläutert.



Schema 40. Fragmentierung von Polyisopren-1,4 nach Schema 14 mit Zuordnung der Serien A und B. Die angegebenen Massen entsprechen den experimentellen Massen der Silberaddukte.

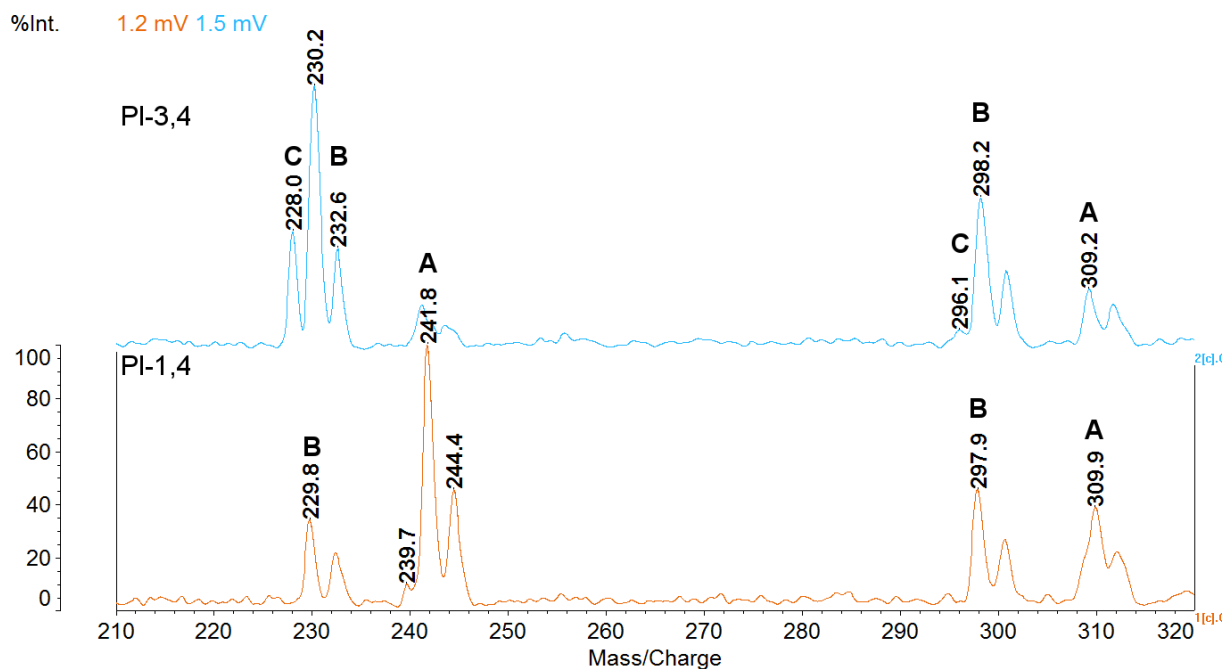
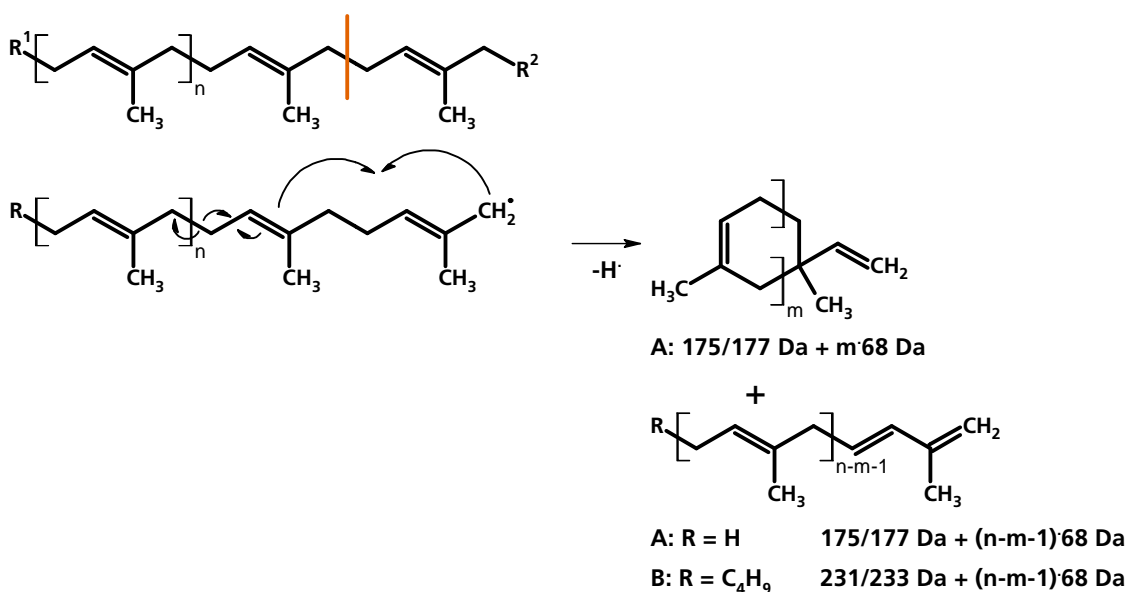


Abbildung 41. Ausschnitt mit den auffälligen Unterschieden der Fragmentspektren von Polyisopren-1,4 und Polyisopren-3,4 und der nächsten Serienglieder.



Schema 41. Weitere vorgeschlagene Fragmentierungswege für Polyisopren-1,4 neben denen bereits in Schema 40 vorgestellten.

Für Polyisopren-3,4 ist die Bildung des Fragments C bei 228/230 Da gegenüber der Bildung des dimeren Fragments A (242/243 Da) bevorzugt, da es für Polyisopren-3,4 sterisch einfacher ist, einen fünfgliedrigen (Schema 39d) oder siebengliedrigen (Schema 39e) Ring zu bilden als einen sechsgliedrigen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die räumliche Anordnung der Polymerkette und der *iso*-Propenylreste in diesem Fall energetisch günstiger gestaltet werden kann. Die so gebildeten Fragmente C tragen neben dem Beginn der Serie B

(230/232 Da) zum Signaltriplett bei 228/230/232 Da bei und erhöht so die Intensität dieses Signaltripletts gegenüber dem Signal des dimeren Fragments A (242/244 Da) gegenüber dem Spektrum des Polyisopren-1,4. Das Fragment C ist jedoch kein Ausgangspunkt einer Serie. Dies könnte daher rühren, dass die sterischen Anforderungen bei einem Backbiting in weiter entfernte Einheiten der Polymerketten sehr anspruchsvoll sind, da immer mehr Propenylreste am Ring des Übergangszustands die Ausbildung desselben und damit die Bildung höherer zu C korrespondierender Fragmente erschweren.

Nachdem die Verstärkung des Signals bei 228/230/232 Da im Polyisopren-3,4 gegenüber dem Polyisopren-1,4 geklärt ist, soll nun der Intensitätsunterschied des Signals bei 242/244 Da diskutiert werden. Eine mögliche Erklärung für den großen Unterschied der Intensitäten des Signals bei 242/244 Da zwischen den beiden Spektren dürfte darin begründet sein, dass die Ausbildung der entsprechenden Fragmente beim Polyisopren-1,4 auf einem Backbiting des ursprünglichen Radikals in die Polymerkette beruht, was zu einer Zyklisierung führt. Im Fall des Polyisopren-1,4 scheint diese Zyklisierung trotz des durch die Doppelbindungen starrereren Polymerrückgrats leichter zu verlaufen als im Polyisopren-3,4 (Schema 39b). Der Grund hierfür dürfte in der geringeren sterischen Hinderung der Methylseitengruppen des Polyisopren-1,2 gegenüber den größeren Isopropenylseitenketten des Polyisoprens-3,4 liegen (Schema 39b). Als Konsequenz dieser leichteren Zyklisierung ist das Signal bei 242/244 Da in Polyisopren-1,4 größer als in Polyisopren-3,4. Zudem entstehen bei einem Kettenbruch des Polyisopren-1,4 in der Regel allylische Radikale, deren Stabilität größer ist als die der primären Radikale, die unter Bildung eines Zykluses des Polyisoprens-3,4 mit zur Serie A beitragen könnten. Die Instabilität des primären Radikals könnte Reaktionen, die schnell ablaufen, bevorzugen. Da für die Ausbildung des zyklischen Übergangszustands hohe sterische Anforderungen erfüllt werden müssen, ist zu vermuten, dass in diesem Fall die Abspaltung der Monomereinheiten begünstigt ist.

Da die Serie B die Endgruppe trägt, sollte es anhand dieser Serie möglich sein, Polymere mit unterschiedlichen Endgruppen am α - und ω -Ende, jedoch gleicher Gesamtmasse zu unterscheiden, da z.B. im Falle eines C_4H_9 -PI- C_4H_9 die endgruppentragenden Fragmente u.a. bei 230/232 Da als Silberaddukt auftreten, während die entsprechenden Fragmente im Falle des massegleichen Mutterions der Struktur C_8H_{17} -PI-H bei 286/288 Da und 177/179 Da zu erwarten wären. Inwieweit dieser Effekt tatsächlich zu beobachten und zu nutzen ist, wurde jedoch in dieser Arbeit nicht untersucht.

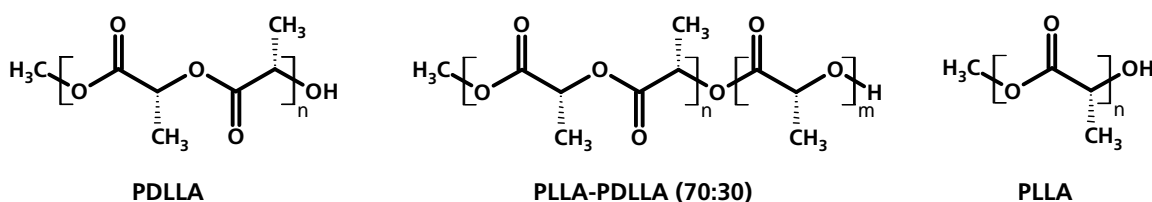
Es bleibt zu prüfen, ob die Quantifizierung der Anteile der Monomerisomere in einem Copolymer anhand des Flächenverhältnisses der Signale der Serien A und B möglich ist. Da im Fall des Polyisoprens-3,4 das Signaldublett 230/232 Da der Serie B noch von dem des

Fragments C (228/230 Da) überlagert wird, sollte untersucht werden, ob die Bestimmung der Anteile der einzelnen Mikrostrukturen in einem Copolymer anhand der Addukte von ^{109}Ag , den Signalen bei 232 Da (Serie B) und 244 Da (Serie A), oder unter Betrachtung der Signalfläche des Triplets 228/230/232 Da und dessen Vergleich mit dem Signaldublett der Serie A (242/244 Da) erfolgen kann. Auch die Flächenverhältnisse der einzelnen Signale des Triplets untereinander könnten hierfür geeignet sein. Eine Abhängigkeit des Flächenverhältnisses von der Zusammensetzung eines Copolymers Polyisopren-1,4-Polyisopren-3,4 sowie von der Art der Endgruppen bleibt jedoch ebenfalls noch zu überprüfen.

3.3.4. Polylactide (D/L vs. L)

Neben den konstitutionsisomeren Polymeren, wie sie in den obigen Kapitel diskutiert wurden und die sich durch die Konstitution der Monomer oder deren Verknüpfung untereinander unterscheiden, gibt es Polymere enantiomerer Monomere. Eine Unterscheidung zwischen den Enantiomeren oder eine Bestimmung des Anteils der Enantiomere im Polymer mit Hilfe der MALDI-CID würde eine einfache, schnelle Analytik ermöglichen. Ob dies mittels MALDI möglich ist, wurde anhand der in Schema 42 gezeigten Polylactide unterschiedlicher Enantiomerenverhältnisse untersucht. Analog zum Einbau der Pentyl- und Octylgruppen in Kapitel 3.2.1 wurde die Methylendgruppe durch einen partiellen Abbau diastereomerer PLAs unter Zugabe einer methanolischen Natriumhydroxidlösung eingeführt. Eine Übersicht über die für diese Untersuchung verwendeten Polylactidenantiomere und ihr Enantiomerenverhältnis findet sich in Tabelle 10.

Die Fragmentspektren in Abbildung 42 zeigen für die untersuchten Polylactide die gleichen Signale. Diese entsprechen den Serien A, B, C und D sowie einem hydrierten Analog der Serie F, wie sie mit Octanol- statt Methylendgruppe in Tabelle 5 vorgestellt wurden.



Schema 42. Strukturformeln der untersuchten enantiomeren Polylactide Me-PLA-OH: PDLLA, statistisches PDLLA (70:30), PLLA.

Tabelle 10. Übersicht über die enantiomeren Polylactide, ihr Enantiomerenverhältnis laut Hersteller und ihren spezifischen optischen Drehwert.

Bezeichnung	Enantiomerenverhältnis	$\alpha_{C^{426}HCl_3}^{96}$
	L:Racemat	$[\frac{deg \cdot cm^3}{dm \cdot g}]$
PLLA	100:0	286 ± 1
PDLLA	0:100	
PDLLA (70:30)	70:30	202 ± 1

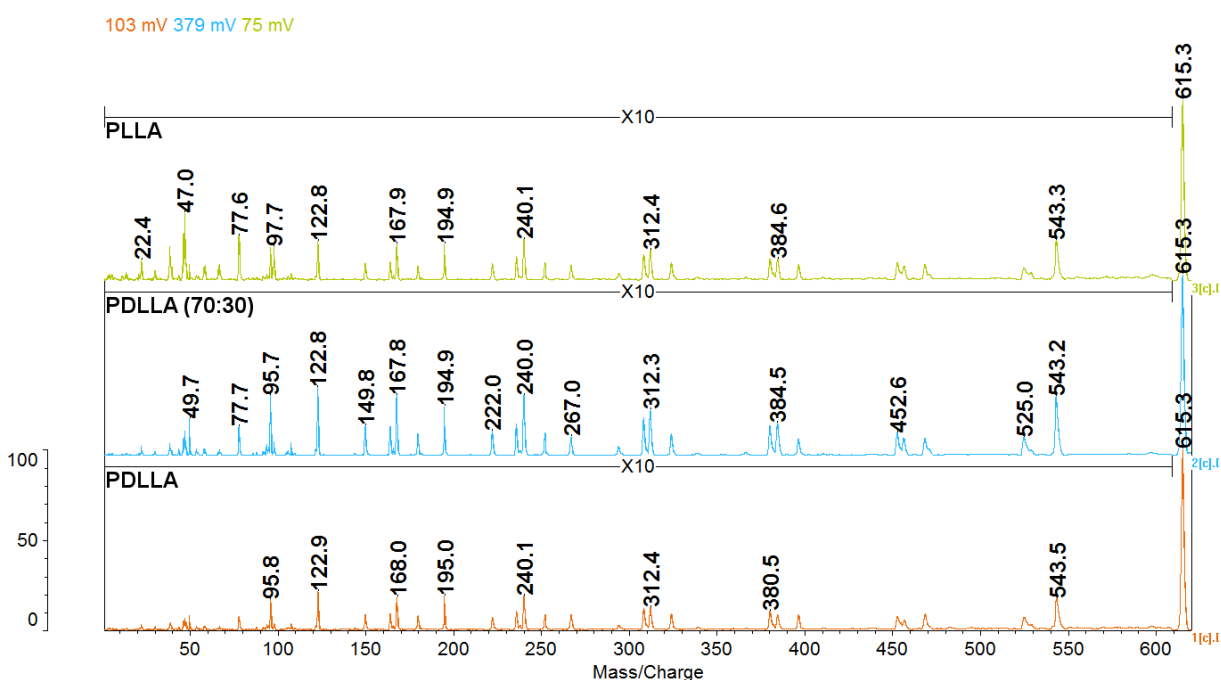


Abbildung 42. MALDI-CID-Spektrum der enantiomeren Me-PLA₈-OH+Li⁺ (m/z = 615 Da): PDLLA, PDLLA (70:30), PLLA.

Im Vergleich zur Intensität des Mutterions scheinen die Fragmente des racemischen Polylactids PDLLA eine etwas geringere Intensität aufzuweisen als die des enantiomerenreinen PLLA, während das statistische Copolymer PDLLA (70:30) die relativ intensivsten Fragmentensignale zeigt.

Der Einfluss der Enantiomerie auf das Fragmentierungsverhalten wurde anhand des Flächenverhältnisses des Fragmentensignals bei m/z = 222 Da, welches einem Milchsäuredimer mit einer Acrylsäure als ω-Endgruppe (vgl. Tabelle 3, S. 59) entspricht, und des Mutterions untersucht. Dieses Verhältnis ist in Abbildung 43 als Funktion der Masse des Mutterions dargestellt. Zusätzlich sind auch die Flächenverhältnisse der Signale bei m/z = 380 Da zu m/z = 396 Da (Methylester des Tetramers mit Acrylsäure am ω-Ende bzw. mit ω-ständiger Brenztraubensäure) sowie das Verhältnis M-90 Da zu M-72 Da abgebildet, da auch diese

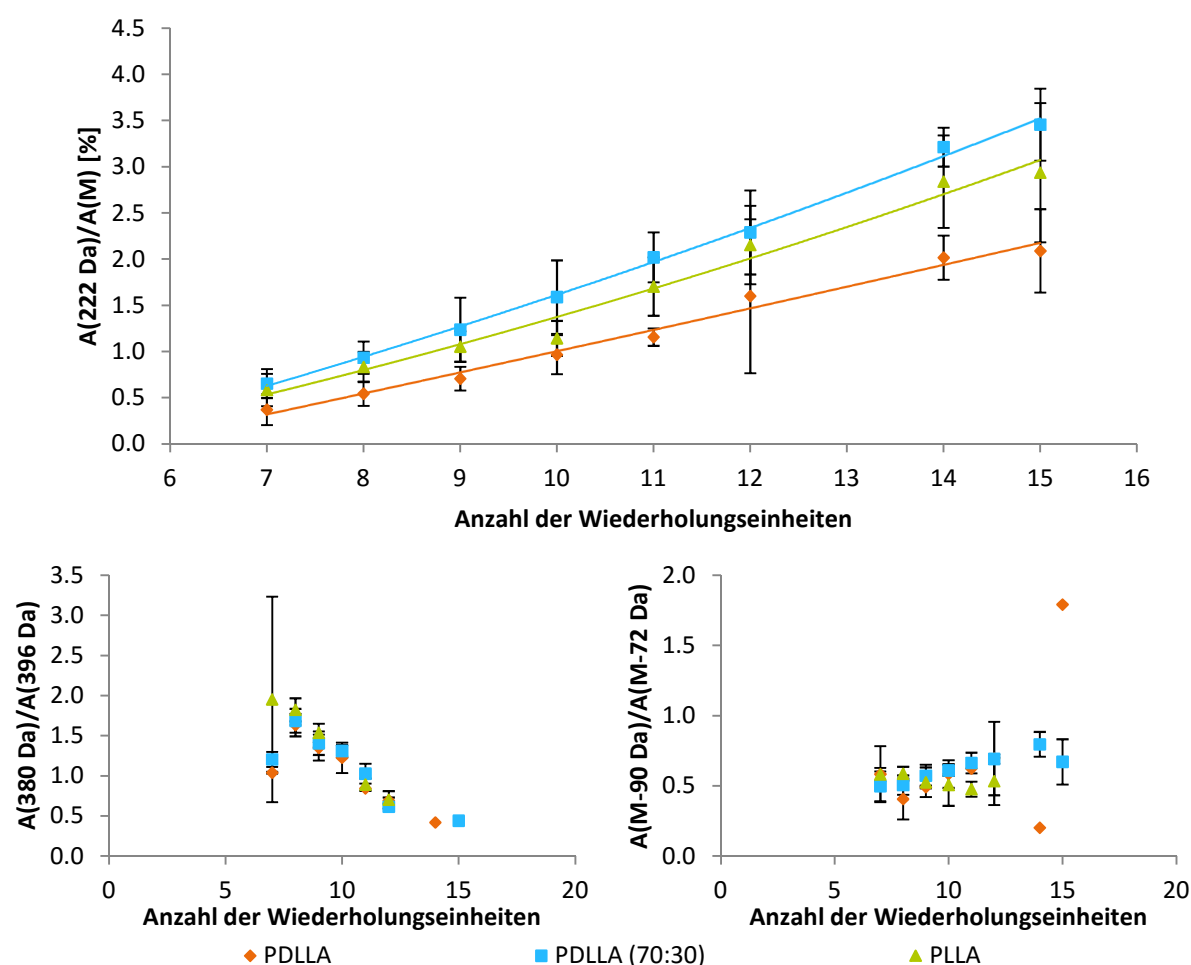


Abbildung 43. Auftragung ausgewählter Flächenverhältnisse der untersuchten enantiomeren Polylactide. Oben: Flächenverhältnis des Fragmentsignals bei $m/z = 222 \text{ Da}$ und des Mutterions. Unten links: Flächenverhältnis der Fragmentensignale bei $m/z = 380 \text{ Da}$ und $m/z = 396 \text{ Da}$. Unten rechts: Flächenverhältnis der Fragmentensignale $M-90 \text{ Da}$ und $M-72 \text{ Da}$.

Signale sich in Abbildung 42 bzgl. ihrer Verhältnisse zu unterscheiden scheinen. Die Flächenunterschiede in den letzteren Fällen weisen in Abbildung 43 jedoch keine Unterschiede zwischen den unterschiedlichen diastereomeren PLAs auf, während bei Betrachtung des Flächenverhältnis $222 \text{ Da}/M$ dieses bei den untersuchten enantiomeren Polylactiden nicht nur mit steigender Masse des Mutterions ansteigt, sondern die ermittelten Flächenverhältnisse in diesem Fall auch innerhalb ihrer Fehlerbalken deutlichere Unterschiede aufweisen. Die Zunahme des Flächenverhältnisses $222 \text{ Da}/M$ mit zunehmender Kettenlänge der Oligomere ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass mit zunehmender Kettenlänge die Wahrscheinlichkeit der Bildung dieses Dimers mit terminaler Acrylsäure, das diesem Signal zugeordnet werden kann, ebenfalls zunimmt. Auch wenn für jedes System ein deutlicher Trend des Flächenverhältnisses zu sehen ist, unterscheiden sich die Flächenverhältnisse bei gleicher Masse des Mutterions unter Berücksichtigung der

Fehlerbalken nicht signifikant voneinander. Hierdurch ist eine sichere Identifizierung des Systems anhand der Flächenverhältnisse nicht möglich. Auch die Zunahme der Flächenverhältnisse von PDLLA über PLLA zum statistischen Copolymer erschwert eine Quantifizierung des PLLA-Anteils in statistischen Copolymeren auf diesem Wege, wenn es sie nicht gar unmöglich macht. Für eine Quantifizierung wäre es im Gegenteil wünschenswert, wenn die Signalintensitäten ausgehend von einem der Homopolymere PDLLA bzw. PLLA zum jeweils anderen Homopolymer eine stetige Entwicklung über Copolymere unterschiedlicher Zusammensetzung aufwiesen, da in einem solchen Fall, anders als im beobachteten, die Signalintensitäten eines Homopolymers und eines Copolymers zusammenfielen.

Das Verhalten des vollständig racemischen PDLLA und des enantiomerenreinen PLLA lässt sich mit dem in den Untersuchungen mit der Ionenmobilitätsmassenspektrometrie von Kim et al. gefundenen größeren Stoßquerschnitten der Oligomere des PLLA gegenüber denen des PDLLA erklären.⁹⁷ Kim et al. führten diesen Fund auf die höhere Steifigkeit der PLLA-Ketten im Vergleich zu denen eines PDLLA zurück, die bei Koordinierung der PLLA-Kette an das Metallkation, in ihrem Fall Na^+ , zu einer größeren räumlichen Ausdehnung des Komplexions führt.⁹⁷ Da ein größerer Stoßquerschnitt eine erhöhte Stoß- und damit Fragmentierungswahrscheinlichkeit zur Folge hat, folgt daraus auch eine Zunahme der relativen Fragmentintensitäten gegenüber dem Mutterion.

Ausgehend von der höheren relativen Intensität des Fragmentsignals bei $m/z = 222$ Da des statistischen Copolymers gegenüber den racemischen und enantiomerenreinen Polymeren, wie in Abbildung 43 zu sehen, ist zu vermuten, dass das Copolymer einen größeren Stoßquerschnitt aufweist. Möglicherweise ist der größere Stoßquerschnitt des Copolymers eine Folge der statistischen Kombination aus wenigen flexibleren DL-Ketteneinheiten und den größeren bzw. häufigeren starrereren LL-Bereichen, die die räumliche Anordnung der Polymerkette um das koordinierende Lithiumkation gegenüber den Vergleichssystemen PDLLA und PLLA aufweiten.

Eine Unterscheidung der in dieser Arbeit untersuchten Homopolymere und ihres statistischen Copolymers ist aufgrund der großen Fehlerbalken nicht sicher möglich. Diese statistische Unsicherheit könnte aber durch eine größere Anzahl von Wiederholungsmessungen reduziert werden, so dass diese Unterscheidung möglich wird. Eine Quantifizierung der Anteile der einzelnen Milchsäureenantiomere in einem Copolymer wurde hier nicht weiter untersucht, ist jedoch aufgrund des gefundenen Verhaltens der Signalintensitäten, die von PDLLA über PLLA zum Copolymer hin zunehmen, unwahrscheinlich.

3.3.5. Fazit

Die betrachteten Polybutylmethacrylate weisen sehr unterschiedliche Fragmentspektren auf. Während für PtBMA die Abspaltung einer oder mehrerer Seitenketten dominiert, ist das prominenteste Fragment des PnBMA das Monomer n-Butylmethacrylat. Dieser Trend, dass PtBMA im Gegensatz zu PnBMA leichter die Seitenkette abspaltet, setzt sich auch bei den übrigen Fragmenten fort. Dies ist auf die größere Anzahl der β -Wasserstoffatome im PtBMA zurückzuführen, die die Abspaltung der Seitenkette nach Schema 8 begünstigt.⁷⁰ Die hochmolekularen Fragmente, die dem sukzessiven Verlustes der Butylseitenketten zuzuordnen sind, könnten eventuell dazu genutzt werden, die maximale Anzahl der t-Butyleinheiten in den Oligomerketten der entsprechenden Masse zu bestimmen. Weiterhin bleibt zu untersuchen, ob das Flächenverhältnis der Methacrylsäure (92 Da) und ihres Butylesters (148 Da) Aussagen über die Anteile der Isomeren erlaubt.

An den Beispielen PB-1,2/1,4 und PI-1,4/3,4 konnte gezeigt werden, dass auch unterschiedliche Verknüpfungen der Monomere und damit einhergehende Unterschiede der Mikrostruktur des Polymers deutliche Unterschiede in den Fragmentspektren nach sich ziehen. Diese Unterschiede zeigen sich für Polybutadiene als zwei Signalpaare für PB-1,2 (Fragment C, 200/202 Da und Serie B, 216/219 Da), bzw. als Triplettsignal (Serie A, 214/217 Da und Serie B, 217/219 Da) im Fragmentenspektrum des PB-1,4. Das Fragment C wird bevorzugt von PB-1,2 gebildet, da hier bei der Bildung dieses Fragments kein primäres Radikal an einem sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffzentren gebildet werden muss, wie es bei PB-1,4 der Fall wäre. Weitere Untersuchungen sollten mit Blick auf die Möglichkeit der Quantifizierung der Anteile der unterschiedlichen Mikrostrukturen durch den Vergleich der Signalfächen des Fragments C mit denen der Serie B bzw. von Serie A mit denen der Serie B erfolgen. Da die Serien A und B als Triplettsignal erscheinen, sollte bei diesen Serien nur die Signale bei 214 Da (Serie A) und 218 Da (Serie B) betrachtet werden.

Ähnlich wie die Polybutadiene verhalten sich auch die Polyisoprene bei der hochenergetischen Fragmentierung in der Kollisionszelle. Die zusätzliche Methylengruppe der Monomereinheiten beeinflusst jedoch die Fragmentmuster, die den deutlichsten Unterschied zwischen PI-1,4 und PI-3,4 darstellen. So zeigt PI-1,4 zwei Signale mit der typischen Isotopenaufspaltung des Silbers (Serie B, 230/233 Da und Serie A, 242/244 Da), während PI-3,4 in diesem Bereich hauptsächlich ein Triplett aufweist, das durch Überlagerung zweier mit Ag^+ komplexierter Fragmentensignale entsteht (Fragment C, 228/230 Da und Serie B, 230/233 Da). Auch hier ist vermutlich die Stabilität der parallel zum Fragmentmolekül gebildeten Radikale ein wichtiger Faktor, der die Bildung der unterschiedlichen Fragmente beeinflusst. Zudem könnte hier die

zusätzliche Methylgruppe einen sterischen Einfluss auf die Fragmentbildung ausüben. In zukünftigen Untersuchungen zur Quantifizierung könnte das Signalverhältnis der der ^{109}Ag -Addukte der Serie B bei 232 Da und der Serie A bei 244 Da untersucht werden. Alternativ könnte auch der Vergleich der Signalflächen des Triplets bei 228/230/232 Da mit denen des Signaldoublets bei 242/244 Da oder untereinander geeignet sein.

Der Vergleich der Fragmentspektren von Polylactiden mit verschiedenen Enantiomerenverhältnissen weist Unterschiede in den relativen Fragmentintensitäten auf, die mit den unterschiedlichen Stoßquerschnitten aufgrund der Änderung der Kettensteifigkeit der Polymere korrespondieren könnten. Unterschiede in den Stoßquerschnitten führen zu entsprechenden Unterschieden in den Stoßwahrscheinlichkeiten, so dass bei größeren Stoßquerschnitten mehr Fragmentierungen erfolgen und höhere relative Fragmentintensitäten erhalten werden. Jedoch kann keine Quantifizierung anhand relativer Flächenverhältnisse durchgeführt werden, da das untersuchte Copolymer PDLLA (70:30) höhere Flächenverhältnisse aufweist als das Homopolymer PLLA und das racemische PDLLA.

4. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung des Einflusses isomerer Endgruppen und Monomereinheiten auf das Fragmentierungsverhalten von Polymeren in der MALDI-CID. Hierzu wurden zunächst die optimalen Bedingungen für MALDI-CID-Experimente an einem AXIMA TOF²-Massenspektrometer bestimmt. Anschließend wurde das Fragmentierungsverhalten von Polylactiden und Polystyrolen mit unterschiedlichen isomeren Endgruppen untersucht. Die Untersuchung des Einflusses isomerer Monomereinheiten erfolgte an Polybutylmethacrylaten, Polybutadienen und Polyisoprenen sowie diastereomeren Polylactiden.

Bestimmung der optimalen Parameter zur Fragmentierung

Der Einfluss der Art des Kollisionsgases (He, Ar und N₂), des Drucks und des zugesetzten Salzes auf die Fragmentierung wurde anhand der Beispielsysteme Polylactid (PLA) und Polystyrol (PS) untersucht. Von Interesse war hierbei besonders das Signal-Rausch-Verhältnis (SNR), aber auch die relative Signalintensität der Fragmentionen. Bei Verwendung von Helium als Stoßgas wird für beide Systeme die maximale relative Fragmentintensität beobachtet. Für das SNR gibt es keinen einheitlichen Trend, da das SNR sowohl vom Polymersystem als auch vom eingesetzten Stoßgas abhängig ist. Als geeigneter Kompromiss zwischen dem Optimum des SNR für kurzkettige PLA-Oligomere bei $1,0 \cdot 10^{-5}$ mbar und für längerkettigere PLA-Oligomere bei $6,5 \cdot 10^{-6}$ mbar sowie der gegenläufigen Entwicklung der Signalintensitäten beider Polymersysteme wurde für die He-CID-Experimente ein Druck von $8,0 \cdot 10^{-6}$ mbar identifiziert.

Die für diese Untersuchung ausgewählten Polymersysteme unterscheiden sich deutlich in ihren zur Komplexierung von Metallkationen zur Verfügung stehenden Funktionalitäten. Die nach dem HSAB-Prinzip harten Sauerstoff-funktionalitäten des PLA sollten bevorzugt mit Alkalimetallkationen Addukte bilden. Für die Fragmentierung mittels MALDI-CID werden die geeignetsten, da stabilsten Addukte mit Lithium als kationisierendem Agens erhalten.

Aufgrund der Doppelbindungen als funktioneller Gruppe, die als weiche Lewisbasen betrachtet werden können, sind für die Kationisierung von Polystyrol Kationen der Übergangsmetalle besser geeignet. Bei Verwendung von Kupfersalzen treten im MALDI-TOF-MS-Spektrum verstärkt Matrixcluster auf, die mit den Analytsignalen im Massenbereich von 500 bis 1000 Da interferieren können. Von Interesse ist, dass sowohl Cu(I)- als auch Cu(II)-Salze ausschließlich zu einfach geladenen Molekülionen führen, was auf eine Reduktion der Cu(II)-

Ionen durch freie Elektronen in der Gasphase²² oder durch Redoxreaktionen mit Matrixmolekülen⁸³ zurückzuführen ist. Dies führt ebenso wie die höheren erhaltenen Signalintensitäten bei Zusatz von Silber(I)-nitrat dazu, dass der Zusatz von Silbersalzen der Dotierung mit Kupferverbindungen sowohl in der MALDI-CID als auch der MALDI-TOF-MS vorzuziehen ist. Somit ist allgemein festzuhalten, dass die für die MALDI-TOF-MS bekannten Salze auch für die MALDI-CID am geeignetsten sind.

Darüber hinaus wurden in den Fragmentspektren des Polystyrols unterschiedliche relative Intensitäten für die Carbeniumionen bei 90 Da und 104 Da bei Einsatz der Silber- bzw. Kupfersalze gefunden, was auf einen Einfluss der Metallkationen auf die Fragmentierung schließen lässt. Dieser bleibt noch zu untersuchen.

Einfluss isomerer Endgruppen auf das Fragmentierungsverhalten

Der Einfluss isomerer Endgruppen auf das Fragmentierungsverhalten in der MALDI-CID wurde anhand von Polylactiden mit isomeren Pentyl- und Octyl- α -Endgruppen sowie anhand von Polystyrolen, die mit isomeren Butyllithiumverbindungen initiiert bzw. mit den isomeren Alkylchloriden Neophylchlorid und 4-*iso*-Propylbenzylchlorid terminiert wurden, untersucht. Zum besseren Verständnis der Fragmentspektren der Polylactide (PLA) mit isomeren Endgruppen wurde zunächst Polymilchsäure H-PLLA-OH untersucht. Hierbei fand sich eine bislang in der CID-Literatur noch nicht beschriebene Fragmentserie, die auf die hohen Energien der CID-Experimente in einem TOF/TOF-Instrument zurückzuführen ist.

Die mit Hilfe isomerer Pentanole bzw. Octanole zu kürzeren Kettenlängen umgeesterten Polylactide wiesen keine Unterschiede in den Fragmentmassen durch die isomeren Endgruppen auf. Da sich jedoch die Alkylketten am α -Ende der Polylactide aufgrund der unterschiedlichen Radikalstabilitäten der korrespondierenden Radikale und der ebenfalls unterschiedlichen Anzahl der Wasserstoffe am β -Kohlenstoff der Alkylkette sich hinsichtlich ihrer Abspaltungstendenz unterscheiden, wurden die relativen Flächenverhältnisse des Fragmentsignals $M-C_5H_{10}$, bei dem nur die Endgruppe abgespalten wurde, zur Fläche des Mutterions gegen die Anzahl der Wiederholungseinheiten des Mutterions aufgetragen. Im Fall der isomeren Pentanole ließ sich das mit dem linearen 1-Pentanol veresterte Polylactid bereits ab neun Wiederholungseinheiten ($m/z = 745$ Da) von den Estern der verzweigten Isomere unterscheiden. Die PLAs mit den verzweigten Isomeren unterscheiden sich hinsichtlich ihrer relativen Flächenverhältnisse zur Fläche des Mutterions für Mutterionen mit mehr als zehn Wiederholungseinheiten signifikant. Eine verbesserte Unterscheidbarkeit sollte sich durch Mittelung von mehr Spektren erreichen lassen, da dies die Fehlerbalken reduzieren sollte.

Die isomeren Octanolendgruppen führen bei Polylactiden ebenfalls zu Unterschieden in den relativen Flächenverhältnissen, in diesem Falle des Fragmentsignals bei $M-C_8H_{16}$. Auch hier lassen sich alle isomeren Endgruppen ab einer Kettenlänge von zehn Wiederholungseinheiten voneinander unterscheiden, wobei der Ester des linearen Isomers 1-Octanol bereits ab sieben Wiederholungseinheiten ($m/z = 642$ Da) von den Estern der verzweigten Isomere unterschieden werden kann. Jedoch ist bei den Estern der isomeren Octanole bereits bei 14 Wiederholungseinheiten keine Unterscheidung der isomeren Alkylendgruppen mehr möglich, da das Flächenverhältnis der betrachteten Fragmentssignale bei dieser Masse für die unterschiedlichen Endgruppen nahezu identisch ist.

Für die mit isomeren Butyllithiumverbindungen initiierten Polystyrole wurde gefunden, dass das Flächenverhältnis der Signale der Carbeniumionen des Styrols mit ($m/z = 160$ Da) und ohne Butylendgruppe ($m/z = 104$ Da) von tBu-PS-H über sBu-PS-H zu nBu-PS-H zunimmt. Während das t-Butyl-initiierte Polystyrol bereits ab dem Hexamer ($m/z = 790/792$ Da) ein signifikant unterschiedliches Flächenverhältnis zu den Polystyrolen der isomeren Endgruppen aufweist, ist dies im Fall des nBu- und sBu-PS-H erst ab neun Wiederholungseinheiten ($m/z = 1102/1104$ Da) zu beobachten.

Im Gegensatz zu den Polystyrolen, die aufgrund entsprechender Initiierung isomere Butylendgruppen tragen, treten in den Fragmentsspektren der mit isomeren Gruppen der Summenformel $C_{10}H_{13}$ terminierten Polystyrole Fragmente unterschiedlicher Masse auf, die durch die unterschiedlichen Strukturen dieser Endgruppen verursacht sind. Das CID-Spektrum des Neophyl-terminierten Polystyrols weist Signale bei 132 Da, 180 Da und 222 Da auf, während die Fragmente bei 118 Da und 234 Da bevorzugt im Fragmentsspektrum des mit 4-*iso*-Propylbenzyl-terminierten Polystyrol auftreten. Diese Fragmente eignen sich demnach zur Unterscheidung der beiden Systeme.

Einfluss isomerer Monomereinheiten

Der Vergleich der Fragmentsspektren der isomeren Polybutylmethacrylate Poly-n-butylmethacrylat (PnBMA) und Poly-t-butylmethacrylat (PtBMA) zeigt deutlich Unterschiede zwischen den Spektren auf. Für PtBMA dominieren die Fragmente, die durch die Abspaltung einer oder mehrerer Seitenketten entstehen, während bei PnBMA das Monomer n-Butylmethacrylat das intensivste Fragmentssignal erzeugt. Im Fall des PtBMA sind auch die niedermolekularen Fragmente oft das Ergebnis einer Seitenkettenabspaltung, was nach Grassie auf die größere Anzahl der β -Wasserstoffatome zurückzuführen ist.⁷⁰ Die Tendenz, sukzessive die t-Butylseitenketten abzuspalten, könnte genutzt werden, die maximale Anzahl der entsprechenden

Monomere in Oligomerketten der entsprechenden Copolymere zu bestimmen. Hieraus ließen sich eventuell Informationen zur Mikrostruktur der Polymerketten erhalten. Es bleibt zu untersuchen, ob durch das Flächenverhältnis der Methacrylsäure ($m/z = 92$ Da) und ihres Butylesters ($m/z = 148$ Da) eine Aussage über die Anteile der isomeren Monomere n- und t-Butylmethacrylat in einem Copolymer getroffen werden kann.

Unterschiedliche Verknüpfungen der Polymere und die damit einhergehenden Unterschiede der Mikrostruktur des Polymers wurden an den Beispielen Polybutadien-1,2 bzw. -1,4 sowie Polyisopren-1,4 und -3,4 hinsichtlich ihres Einflusses auf die erhaltenen CID-Spektren betrachtet. Bei den Polybutadienen äußerten sich diese Unterschiede in zwei Signaldubletts (200/202 Da und 216/219 Da) für Polybutadien-1,2 bzw. in einem Tripletts oder Dublett von Dubletts bei 214/217/219 Da im Falle des Polybutadiens-1,4. Das Signaldublett 200/202 Da wird bei Polybutadien-1,4 nicht beobachtet. Dies ist darauf zurückzuführen, dass in diesem Fall ein primäres Radikal an einem sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatom gebildet werden müsste. Die beobachteten Fragmente unterschiedlicher Masse könnten eventuell zur Bestimmung der Anteile der einzelnen Mikrostrukturen herangezogen werden, indem die relativen Signalflächen der Signalgruppen verglichen werden. Im Falle des Tripletts sollten jedoch nur die beiden äußeren Signale betrachtet werden, da das mittlere Signal aus entsprechenden Anteilen der zu Grunde liegenden Dubletts gebildet wird, die unterschiedlichen Serien entsprechen.

Im Fall der isomeren Polyisoprene ergaben sich unterschiedliche Fragmentmuster im Bereich zwischen 200 und 250 Da. So weist in diesem Massenbereich Polyisopren-1,4 zwei Signale (228/233 Da und 242/244 Da) mit der typischen Silberisotopenverteilung auf, während bei Polyisopren-3,4 das Tripletts bei 228/230/233 Da durch Überlagerung der Signaldubletts 228/230 Da und 230/233 Da auftritt. Ausschlaggebend für die Bildung der Fragmente ist zum einen die Stabilität der im Verlauf der Fragmentierung gebildeten Radikale und zum anderen der sterische Einfluss der gegenüber den Polybutadienen zusätzlichen Methylgruppe. Für eine zukünftige Untersuchung zur Quantifizierung der Monomeranteile in Blends oder Copolymeren könnten die Signale bei 232 Da und 244 Da, den ^{109}Ag -Addukten verschiedener Serien, der Vergleich der Signalflächen des Triplettsignals bei 228/230/232 Da mit denen des Dubletts bei 242/244 Da, oder die Flächenverhältnisse der Signale des Tripletts zueinander verwendet werden.

Die untersuchten enantiomeren Polylactide wiesen unterschiedliche relative Fragmentintensitäten in ihren CID-Spektren auf. Diese wurden auf die unterschiedlichen Kettensteifigkeiten bei Verknüpfung von D- und L- bzw. L- und L-Lactid und damit auf Unterschiede des Stoßquerschnitts der Li^+ -komplexierten Oligomere zurückgeführt. Untersuchungen mit Blick auf

eine Quantifizierung des Enantiomerenanteils sind jedoch mit dieser Methode vermutlich nicht möglich, da das statistische Copolymer höhere relative Flächenverhältnisse aufweist als das racemische und das enantiomerenreine Polylactid.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die MALDI-CID eine Technik zur Unterscheidung von Polymeren mit isomeren Endgruppen und Monomeren darstellt, gegenüber anderen Methoden der Strukturaufklärung deutlich empfindlicher und damit für die Analyse einzelner Fraktionen besser geeignet. Jedoch ist die MALDI-CID auf kurzkettige Oligomere begrenzt.

5. Experimentelles

5.1. Ursprung der verwendeten Polymere

Tabelle 11. Herkunft der verwendeten Polymere.

Polymer	Herkunft
H-PLLA-OH	M. Weiß, Fraunhofer LBF, Bereich Kunststoffe, Gruppe Grenzflächendesign, (Darmstadt, Deutschland)
PLA1	NatureWorks LCC (Minnetonka, USA)
sBu-PS-H	M. Gallei, AK Rehahn, TU Darmstadt (Darmstadt, Deutschland)
nBu-PS-H	M. Gallei, AK Rehahn, TU Darmstadt (Darmstadt, Deutschland)
tBu-PS-H	M. Gallei, AK Rehahn, TU Darmstadt (Darmstadt, Deutschland)
PS-4iPB	M. Trautmann, AK Rehahn, TU Darmstadt (Darmstadt, Deutschland)
PS-Neo	M. Trautmann, AK Rehahn, TU Darmstadt (Darmstadt, Deutschland)
PB-1,2, PB-1,4	PSS Polymer Standard Service (Mainz, Deutschland)
PI-1,4, PI-3,4	PSS Polymer Standard Service, Mainz (Mainz, Deutschland)
PnBMA, PtBMA	PSS Polymer Standard Service, Mainz (Mainz, Deutschland)
PLLA	Purasorb PL38, Purac Biochem (Gorinchem, Niederlande)
PDLLA	Purasorb PDL05, Purac Biochem (Gorinchem, Niederlande)
PDLLA (70:30)	Purasorb PLDL, Purac Biochem (Gorinchem, Niederlande)

5.2. Polylactid-Abbau

5.2.1. PLA-Abbau mit isomeren Pentanolen und Octanolen

Um Polylactide isomerer Endgruppen untersuchen zu können, wurde zuerst PLA1 ($M_n = 5,36 \cdot 10^4$ g/mol) in THF gelöst (20 g/L). Um das PLA vollständig in Lösung zu bringen, wurde die Lösung einen Tag bei 99 °C und 500 U/min auf einem Thermomixer (Eppendorf, Hamburg, Deutschland) geschüttelt. Anschließend wurden je 4 mL der Lösung mit Lösungen von NaOH in den isomeren Alkoholen, deren genaue Strukturen, Konzentrationen und Volumina in Tabelle 12 und Tabelle 13 zusammengestellt sind, versetzt. Nach drei Stunden wurden 250 µL der Abbaulösungen entnommen und mit 1 mL THF (0,1 % Toluol) für die Untersuchungen mit der Gelpermeationschromatographie (GPC) versetzt, so dass eine Konzentration von 4 g/L erhalten wurde. Diese Lösungen wurden nach der Filtration mit Spritzenvorsatzfiltern (0,45 µm PTFE-GD/X-Spritzenvorsatzfilter mit GMF, Whatman) sowohl

für die GPC-Untersuchung der Molmassenverteilung als auch für die MALDI-TOF-MS- und MALDI-CID-Experimente verwendet.

Tabelle 12. PLA-Abbau mit isomeren Pentanolen.

PLA-Abbau	Alkohol	c(NaOH) [g/L]	V(Alkohol) [μL]	M _{n,Abbau GPC} [g/mol]
1	1-Pentanol	2	600	1,64·10 ²
2	1-Pentanol	2	400	2,47·10 ²
3	1-Pentanol	10	100	2,43·10 ²
4	2-Pentanol	2	600	3,8·10 ²
5	2-Pentanol	2	400	4,93·10 ³
6	2-Pentanol	10	100	6,01·10 ³
7	3-Methyl-2-butanol	2	600	3,78·10 ²
8	3-Methyl-2-butanol	2	400	1,88·10 ²
9	3-Methyl-2-butanol	10	100	4,30·10 ³

Tabelle 13. PLA-Abbau mit isomeren Octanolen.

PLA-Abbau	Alkohol	c(NaOH) [g/L]	V(Alkohol) [μL]	M _{Abbau, GPC} [g/mol]
10	1-Octanol	10	100	2,05·10 ²
11	1-Octanol	10	400	1,49·10 ²
12	1-Octanol	10	600	1,43·10 ²
13	2-Octanol	10	100	2,78·10 ²
14	2-Octanol	10	400	1,91·10 ²
15	2-Octanol	10	600	1,59·10 ²
16	2-Ethylhexanol	10	100	2,24·10 ²
17	2-Ethylhexanol	10	400	1,60·10 ²
18	2-Ethylhexanol	10	600	1,41·10 ²

5.2.2. PLA-Abbau mit Methanol

Für den Abbau der diastereomeren Polymere PLLA ($M_n = 2,61 \cdot 10^5$ g/mol) und PDLA ($M_n = 1,80 \cdot 10^4$ g/mol) sowie ihres statistischen Copolymers PDLA (70:30) ($M_n = 2,39 \cdot 10^5$ g/mol) wurden ersteres in Chloroform und die beiden letzteren in THF gelöst. Die Konzentration betrug jeweils 20 mg/mL. Um das PLA vollständig zu lösen wurde es einen Tag bei 99°C und

500 U/min auf einem Thermomix geschüttelt. Zu je 4 mL dieser Lösungen wurden anschließend unterschiedliche Volumina methanolischer NaOH-Lösungen (5 g/L), wie in Tabelle 14 ausgeführt, zugegeben. Nach drei Stunden wurden 250 μ L der Abbaulösungen entnommen und mit 1 mL THF (PDLLA, Copolymer) bzw. CHCl_3 aufgefüllt, die 0,1 % Toluol als Standard für die Gelpermeationschromatographie enthielten. Die Konzentration dieser Lösungen entsprach 4 g/L. Diese Lösungen wurden mit einem Vorsatzfilter (0,45 μ m PTFE-GD/X-Spritzenvorsatzfilter mit GMF, Whatman) filtriert und anschließend für die GPC-Untersuchungen sowie für die MALDI-TOF-MS und die MALDI-CID-Experimente genutzt.

Tabelle 14. Abbau von PLA unterschiedlicher Enantiomerenverhältnisse mit Methanol.

PLA-Abbau	L:Racemat	c(NaOH) [g/L]	V(Alkohol) [μ L]	$M_{\text{Abbau, GPC}}$ [g/mol]
19	0:100	5	20	$1,93 \cdot 10^3$
20	0:100	5	50	$1,09 \cdot 10^3$
21	0:100	5	100	$4,18 \cdot 10^2$
22	70:30	5	20	$7,75 \cdot 10^3$
23	70:30	5	50	$7,65 \cdot 10^2$
24	70:30	5	100	$2,18 \cdot 10^2$
25	100:0	5	20	$3,73 \cdot 10^3$
26	100:0	5	50	$1,18 \cdot 10^3$
27	100:0	5	100	$1,22 \cdot 10^2$

5.2.3. Gelpermeationschromatographie

Die in THF gelösten und filtrierten Proben wurden mit einer Gelpermeationschromatographie (GPC)-Anlage der 1100-Serie (Agilent Technologies, Santa Clara, USA) gemessen. Diese Anlage bestand aus einer G1310A-Pumpe, einem G1313-Autosampler, einem G1362A-RI- und einem G1314A-UV-Detektor. Bei den verwendeten Säulen handelte es sich um eine PL-Gel Mixed D-Säule (300x7,5 mm, 5 μ m) und zwei PL Oligopore-Säulen (300x7.5 mm) der Polymer Laboratories.

Die Anlage wurde mit Polystyrolstandards kalibriert und die Molmassen der Polylactide mittels universeller Kalibrierung nach (Gl. (9)) und den Mark-Houwink-Parametern K und α (Tabelle 15) berechnet.

$$M_{PLA} = \left(\frac{K_{PS} \cdot M_{PS}^{\alpha_{PS}+1}}{K_{PLA}} \right)^{\frac{1}{\alpha_{PLA}+1}} \quad (9)$$

M_x Masse des Polymers x

K_x Mark-Houwink-Parameter K des Polymers x

α_x Mark-Houwink-Parameter α des Polymers x

Die GPC-Messungen der in Chloroform gelösten Proben wurde mit einer Anlage der 1260 Infinity-Serie (Agilent Technologies, Santa Clara, USA) durchgeführt. Hierzu gehörten ein G1322A-Entgaser, eine G1310B-Pumpe, ein G1329B-Autosampler und ein G1316A-Säulenofen. Als Detektoren standen ein G1314F-UV-Detektor und eine G7800A-Multidetektorsuite mit integriertem RI-Detektor. Das Säulenset bestand aus zwei PL-Gel 5 μ m Mixed-C-Säulen (Agilent Technologies, Santa Clara, USA).

Tabelle 15. Übersicht über die in der universellen Kalibrierung verwendeten Mark-Houwink-Parameter K und α für Polystyrol und Polylactid in Chloroform und THF, jeweils bei 35 °C.

Polymer	Lösemittel	K [mL/g]	α	Quelle, Bemerkung
PS	CHCl ₃	$1,67 \cdot 10^{-4}$	0,692	⁹⁸ , keine Angabe der Einheiten
PLA	CHCl ₃	$1,05 \cdot 10^{-3}$	0,563	⁹⁸ , keine Angabe der Einheiten
PS	THF	$1,60 \cdot 10^{-2}$	0,702	⁹⁹
PLA	THF	$2,59 \cdot 10^{-2}$	0,689	¹⁰⁰

Die Kalibration erfolgte auch hier mit Polystyrolstandards. Unter Verwendung der universellen Kalibrierung (Gl. (9)) und der entsprechenden Mark-Houwink-Parameter (Tabelle 15) konnte die Molekulargewichte der hier untersuchten PLAs berechnet werden.

5.3. MALDI-CID

5.3.1. Probenvorbereitung

Für MALDI-Messungen wurden 15 μ L einer Lösung von Dithranol in 1,4-Dioxan (10 g/L) mit 15 μ L der gelösten Probe (4 g/L) und 7 μ L einer wässrigen Salzlösung (10 g/L) gemischt und wenige Tropfen hiervon auf den Probenträger aus rostfreiem Stahl aufgetragen. Das Lösungsmittel der Probe war ebenfalls 1,4-Dioxan, nur im Fall des reinen PLLA kam Chloroform zum Einsatz. Das verwendete Salz bei sauerstoffhaltigen Polymeren war LiCl, für Polykohlenwasserstoffe wurde AgNO₃ verwendet. Für die MALDI-TOF-MS- und MALDI-CID-Experimente wurde ein AXIMA TOF²-Massenspektrometer (Shimadzu Biotech, Manchester,

UK) verwendet. Dieses Instrument arbeitet mit einem Stickstofflaser (337 nm) und besitzt einen Massenseparator (*ion gate*) und eine Kollisionszelle. Die Beschleunigungsspannung betrug 20 kV. Die Kalibration des Massenspektrometers erfolgte vor jeder MALDI-TOF-MS-Messung mit einem Polyethylenglykolstandard ($M_p = 1460$ Da).

Die Interpretation der Massenspektren wurde durch die Software ACD/MS Fragmenter 12.0 (Advanced Chemistry Development, Toronto, Kanada) unterstützt. Diese Software kann das Fragmentierungsverhalten organischer Substanzen unter Beachtung der massenspektrometrisch bekannten Regeln und der Ionisationsenergie simulieren.

5.3.2. Ermittlung geeigneter Parameter zur Fragmentierung

Einfluss des Stoßgases

Um den Einfluss des Stoßgases auf die Fragmentierung zu untersuchen, wurden H-PLLA-OH und sBu-PS wie in 5.3.1 beschrieben vorbereitet und anschließend mit Helium, Argon oder Stickstoff in der Kollisionszelle fragmentiert. Der Druck in der Kollisionszelle wurde dabei auf $5,0 \cdot 10^{-6}$ mbar, $6,5 \cdot 10^{-6}$ mbar, $8,0 \cdot 10^{-6}$ mbar bzw. $1,0 \cdot 10^{-5}$ mbar eingestellt.

Einfluss des Salzes

Auch bei der Untersuchung des Einflusses des zugesetzten Salzes auf die Fragmentierung wurden H-PLLA-OH und sBu-PS-H wie in 5.3.1 beschrieben vorbereitet, jedoch kam bei H-PLLA-OH neben LiCl auch NaCl und KCl und bei sBu-PS-H neben AgNO₃ zusätzlich CuCl und CuCl₂·5 H₂O. Helium diente mit $8,0 \cdot 10^{-6}$ mbar als Kollisionsgas.

5.3.3. Fragmentierung

Für Fragmentierungen wurden die Polymere, wenn nicht die Einflüsse des zugesetzten Salzes oder des verwendeten Stoßgases betrachtet werden sollten, nach 5.3.1 vorbereitet. Als Kollisionsgas kam Helium bei einem Druck von $8,0 \cdot 10^{-6}$ mbar zum Einsatz.

6. Anhang

6.1. Zusätzliche Materialien

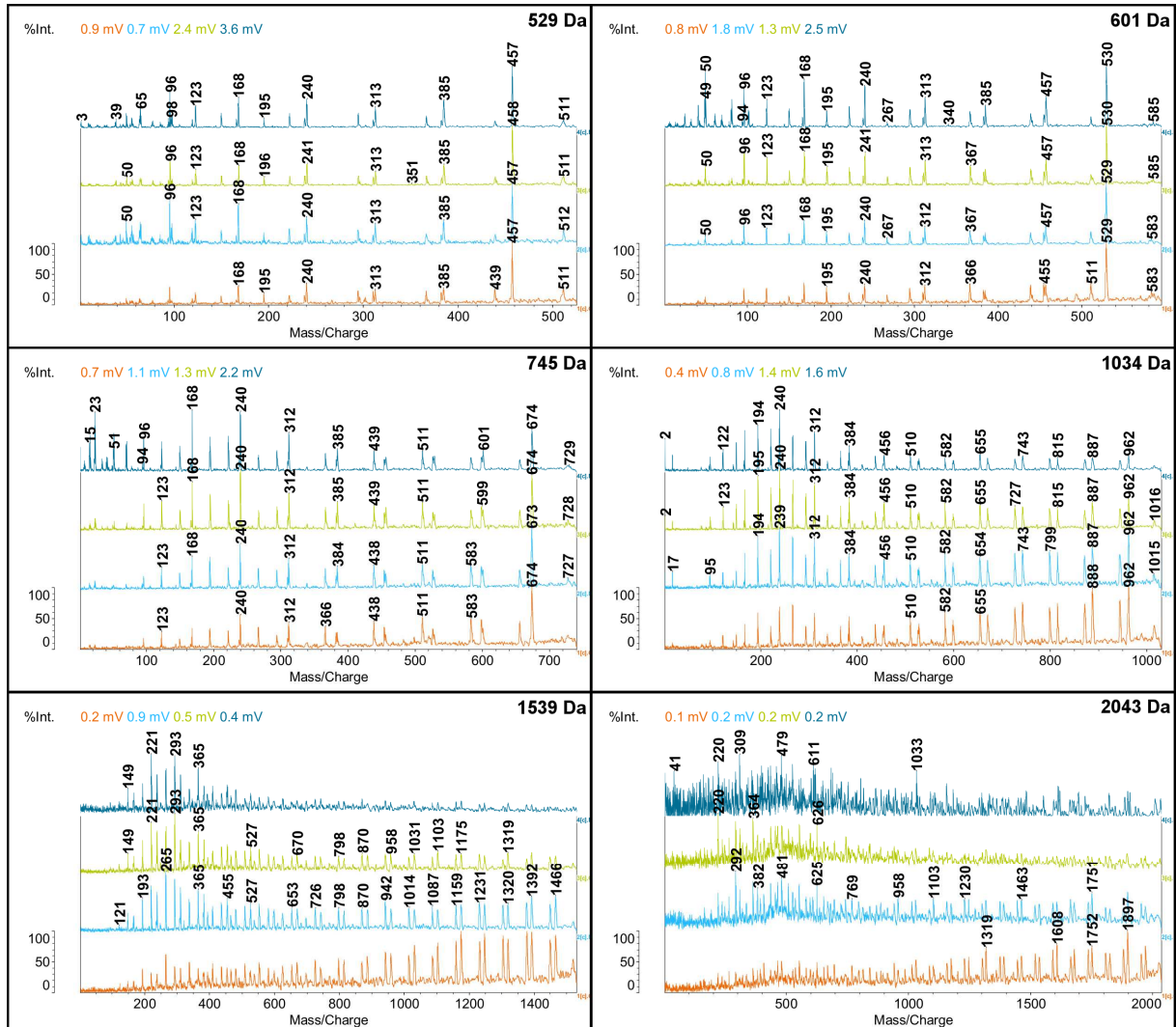


Abbildung 44. Vergleich des Einflusses der untersuchten He-Drücke auf die Fragmentierung von H-PLLA-OH+Li⁺ bei unterschiedlichen Mutterionen: **5,0·10⁻⁶ mbar**, **6,5·10⁻⁶ mbar**, **8,0·10⁻⁶ mbar** und **1,0·10⁻⁵ mbar**. Das Signal des Mutterions ist nicht in den dargestellten Spektren enthalten.

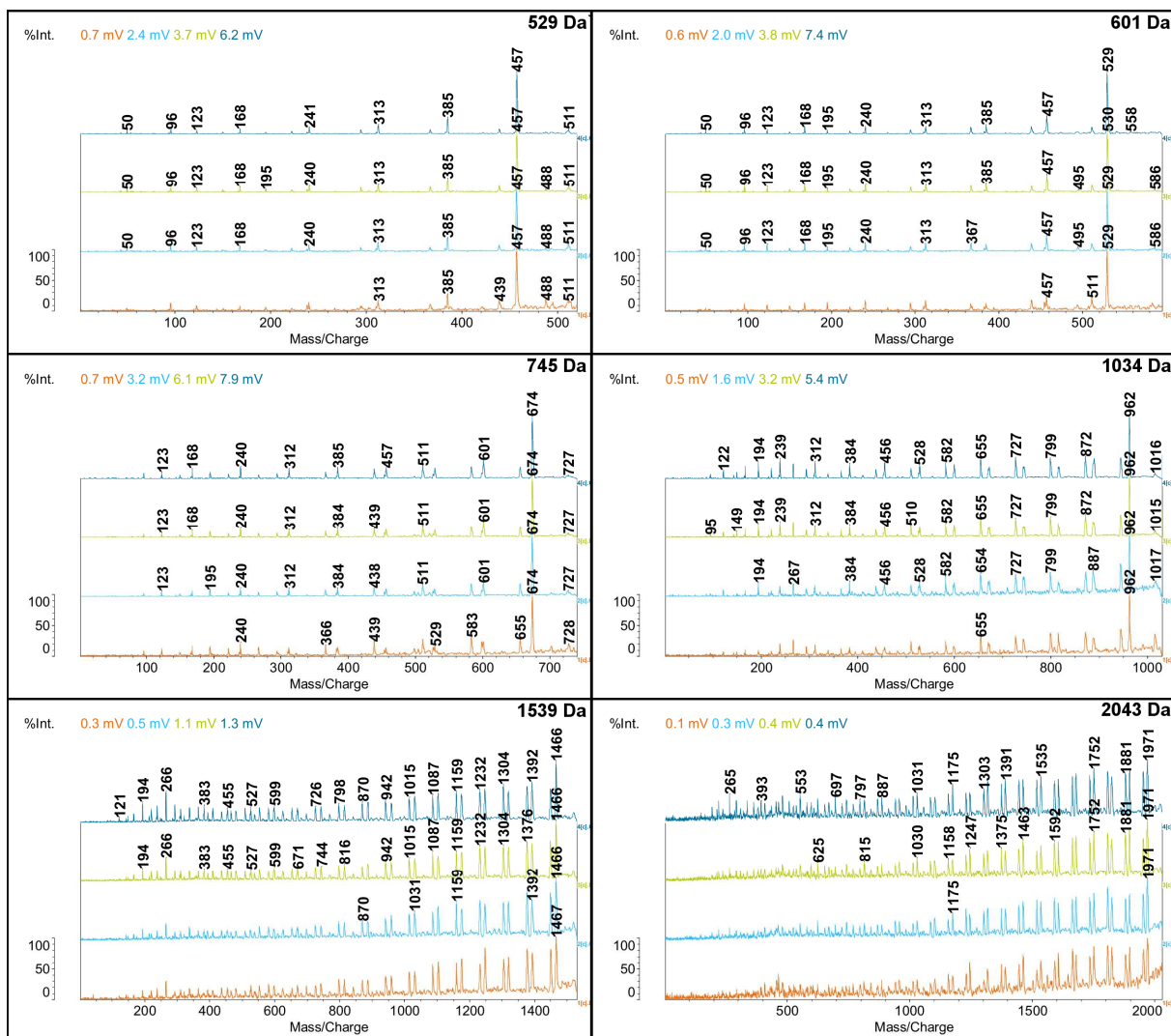


Abbildung 45. Vergleich des Einflusses der untersuchten Ar-Drücke auf die Fragmentierung von H-PLLA-OH+Li⁺ bei unterschiedlichen Mutterionen: $5,0 \cdot 10^{-6}$ mbar, $6,5 \cdot 10^{-6}$ mbar, $8,0 \cdot 10^{-6}$ mbar und $1,0 \cdot 10^{-5}$ mbar. Das Signal des Mutterions ist nicht in den dargestellten Spektren enthalten.

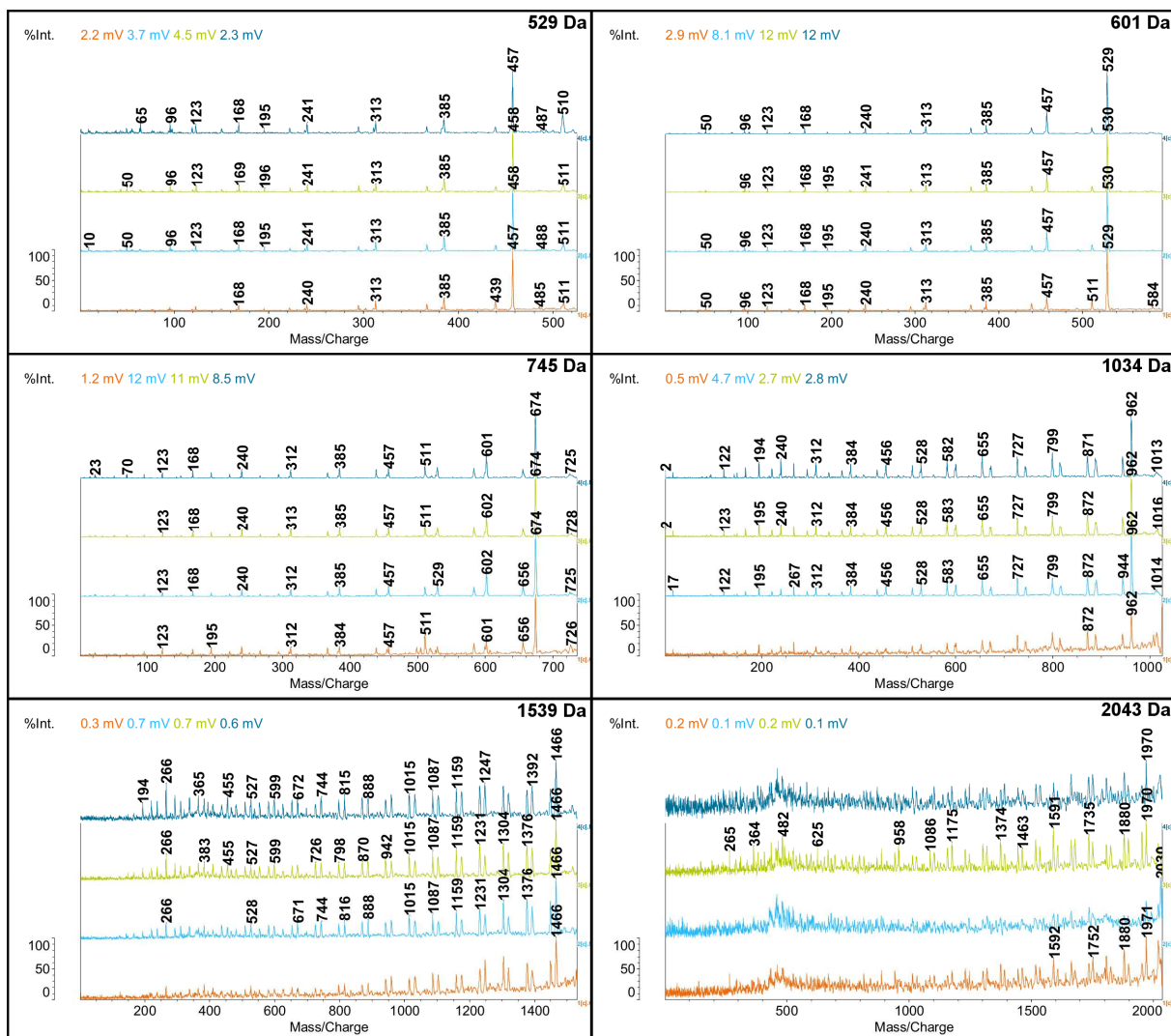


Abbildung 46. Vergleich des Einflusses der untersuchten N_2 -Drücke auf die Fragmentierung von $H\text{-PLLA-OH}^+\text{Li}^+$ bei unterschiedlichen Mutterionen: 5,0-10⁻⁶ mbar, 6,5-10⁻⁶ mbar, 8,0-10⁻⁶ mbar und 1,0-10⁻⁵ mbar. Das Signal des Mutterions ist nicht in den dargestellten Spektren enthalten.

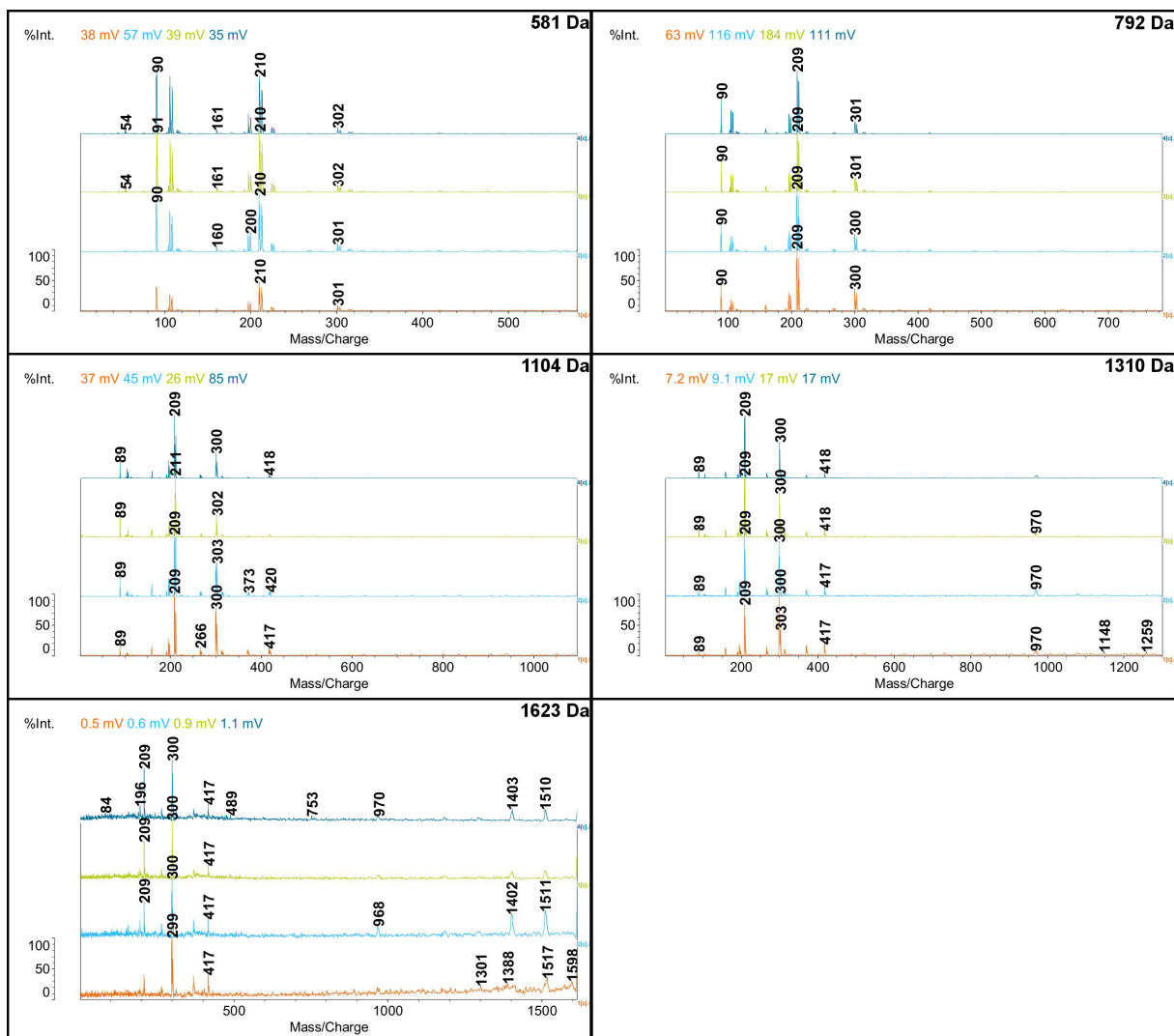


Abbildung 47. Vergleich des Einflusses der untersuchten He-Drücke auf die Fragmentierung von sBu-PS-H+Ag⁺ bei unterschiedlichen Mutterionen: **5,0-10⁻⁶ mbar**, **6,5-10⁻⁶ mbar**, **8,0-10⁻⁶ mbar** und **1,0-10⁻⁵ mbar**. Das Signal des Mutterions ist nicht in den dargestellten Spektren enthalten.

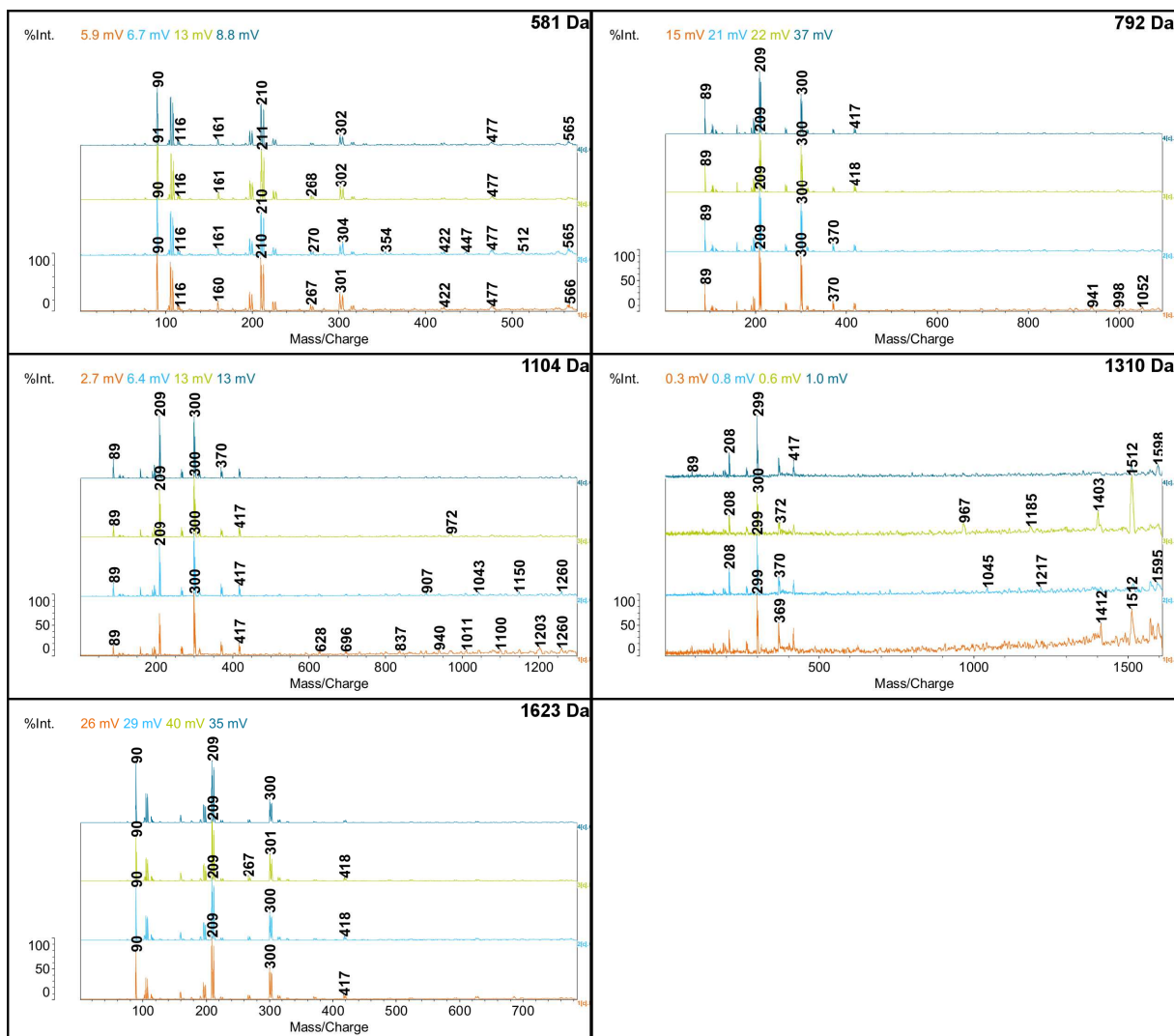


Abbildung 48. Vergleich des Einflusses der untersuchten Ar-Drücke auf die Fragmentierung von sBu-PS-H+Ag⁺ bei unterschiedlichen Mutterionen: 5,0·10⁻⁶ mbar, 6,5·10⁻⁶ mbar, 8,0·10⁻⁶ mbar und 1,0·10⁻⁵ mbar. Das Signal des Mutterions ist nicht in den dargestellten Spektren enthalten.

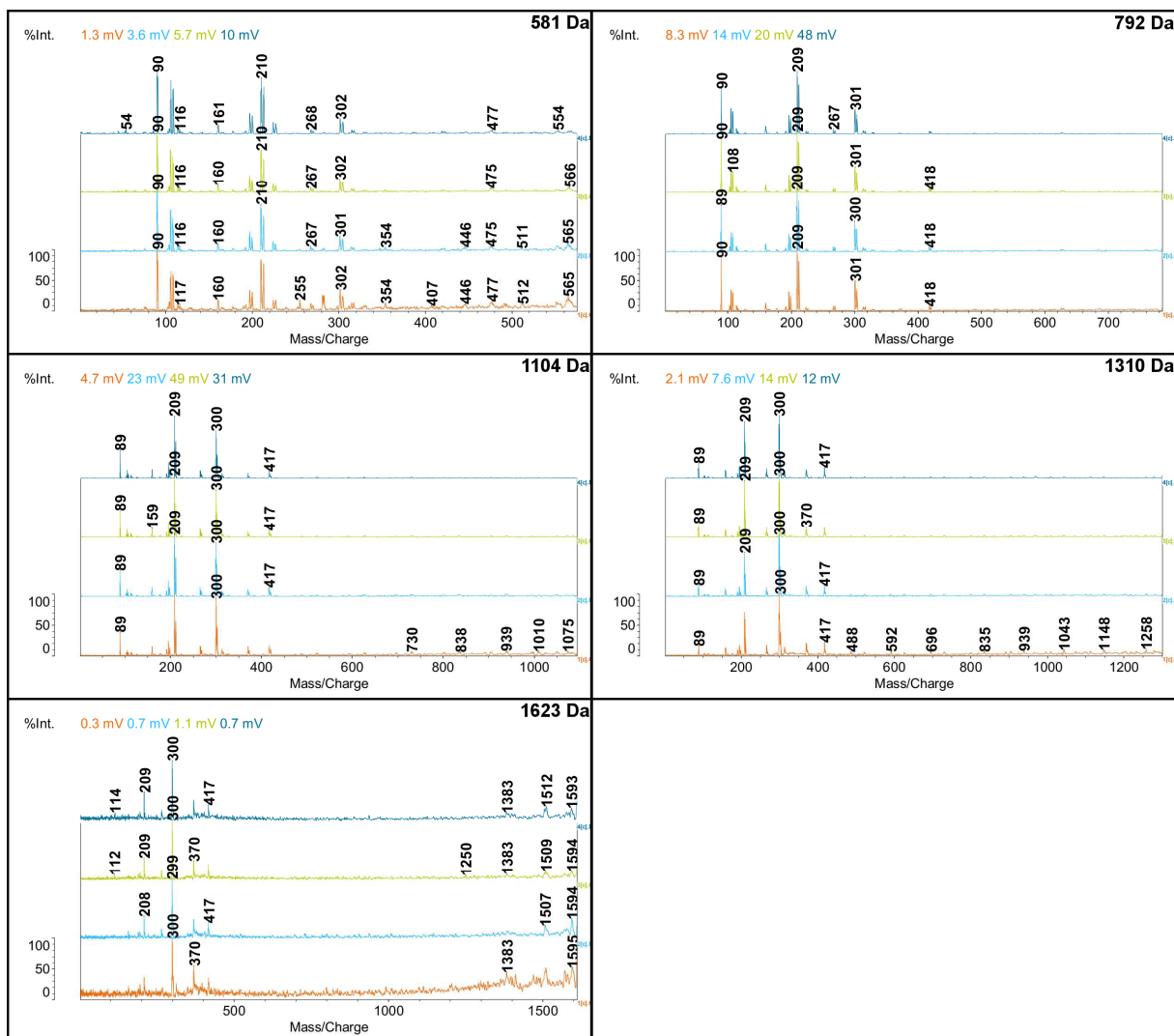


Abbildung 49. Vergleich des Einflusses der untersuchten N_2 -Drücke auf die Fragmentierung von $sBu-PS-H+Ag^+$ bei unterschiedlichen Mutterionen: $5,0 \cdot 10^{-6}\text{ mbar}$, $6,5 \cdot 10^{-6}\text{ mbar}$, $8,0 \cdot 10^{-6}\text{ mbar}$ und $1,0 \cdot 10^{-5}\text{ mbar}$. Das Signal des Mutterions ist nicht in den dargestellten Spektren enthalten.

6.2. Literaturverzeichnis

1. Tanaka, K., et al., *Protein and polymer analyses up to m/z 100 000 by laser ionization time-of-flight mass spectrometry*, Rapid Communications in Mass Spectrometry, 1988, **2**(8): 151-153.
2. Karas, M., et al., *Matrix-assisted ultraviolet laser desorption of non-volatile compounds*, International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 1987, **78**(0): 53-68.
3. Nielen, M.W.F., *Maldi time-of-flight mass spectrometry of synthetic polymers*, Mass Spectrometry Reviews, 1999, **18**(5): 309-344.
4. Hanton, S.D., *Mass Spectrometry of Polymers and Polymer Surfaces*, Chemical Reviews, 2001, **101**(2): 527-570.
5. Peacock, P.M. and C.N. McEwen, *Mass Spectrometry of Synthetic Polymers*, Analytical Chemistry, 2004, **76**(12): 3417-3428.
6. Montaudo, G., F. Samperi, and M.S. Montaudo, *Characterization of synthetic polymers by MALDI-MS*, Progress in Polymer Science, 2006, **31**(3): 277-357.
7. Okamoto, K., *MALDI Mass Spectrometry of Synthetic Polymers*, R&D Review of Toyota CRDL, 2006, **41**(3): 29-34.
8. Gruending, T., et al., *Mass spectrometry in polymer chemistry: a state-of-the-art up-date*, Polymer Chemistry, 2010, **1**(5): 599-617.
9. Weidner, S.M. and S. Trimpin, *Mass Spectrometry of Synthetic Polymers*, Analytical Chemistry, 2010, **82**(12): 4811-4829.
10. Linscheid, M., *Mass Spectrometry*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2000, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
11. Wesdemiotis, C., et al., *Fragmentation pathways of polymer ions*, Mass Spectrometry Reviews, 2011, **30**(4): 523-559.
12. Altuntaş, E. and U.S. Schubert, *"Polymeromics": Mass spectrometry based strategies in polymer science toward complete sequencing approaches: A review*, Analytica Chimica Acta, 2014, **808**(0): 56-69.
13. Mass, V., *Strukturaufklärung komplexer Polymere mittels MALDI-CID-MS*, 2010, Technische Universität Darmstadt.
14. Cotter, R.J., *High Energy Collisions on Tandem Time-of-Flight Mass Spectrometers*, Journal of The American Society for Mass Spectrometry, 2013, **24**(5): 657-674.
15. Karas, M., D. Bachmann, and F. Hillenkamp, *Influence of the wavelength in high-irradiance ultraviolet laser desorption mass spectrometry of organic molecules*, Analytical Chemistry, 1985, **57**(14): 2935-2939.
16. Bahr, U., et al., *Mass spectrometry of synthetic polymers by UV-matrix-assisted laser desorption/ionization*, Analytical Chemistry, 1992, **64**(22): 2866-2869.
17. Belu, A.M., et al., *Evaluation of matrix-assisted laser desorption ionization mass spectrometry for polymer characterization*, Journal of the American Society for Mass Spectrometry, 1996, **7**(1): 11-24.
18. Karas, M., M. Glückmann, and J. Schäfer, *Ionization in matrix-assisted laser desorption/ionization: singly charged molecular ions are the lucky survivors*, Journal of Mass Spectrometry, 2000, **35**: 1-12.
19. Lehmann, E., R. Knochenmuss, and R. Zenobi, *Ionization mechanisms in matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry: contribution of pre-formed ions*, Rapid Communications in Mass Spectrometry, 1997, **11**(14): 1483-1492.
20. Zenobi, R. and R. Knochenmuss, *Ion formation in MALDI mass spectrometry*, Mass Spectrometry Reviews, 1998, **17**(5): 337-366.

21. Dubois, F., et al., *On the mechanism and control of salt-induced resolution loss in matrix-assisted laser desorption/ionization*, European Journal of Mass Spectrometry, 1996, **2**(3): 167-172.
22. Knochenmuss, R., et al., *Secondary ion-molecule reactions in matrix assisted laser desorption/ionization*, Journal of Mass Spectrometry, 2000, **35**: 1237-1245.
23. Llenes, C.F., R.M. O'Malley, and R.J. Cotter, *Cation attachment in the analysis of polystyrene and polyethylene glycol by laser-desorption time-of-flight mass spectrometry*, Rapid Communications in Mass Spectrometry, 1992, **6**(9): 564-570.
24. Mowat, I.A. and R.J. Donovan, *Metal-ion attachment to non-polar polymers during laser desorption/ionization at 337 nm*, Rapid Communications in Mass Spectrometry, 1995, **9**(1): 82-90.
25. Deery, M.J., et al., *A Study of Cation Attachment to Polystyrene by Means of Matrix-assisted Laser Desorption/Ionization and Electrospray Ionization-Mass Spectrometry*, Rapid Communications in Mass Spectrometry, 1997, **11**(1): 57-62.
26. Trimpin, S., et al., *New aspects in matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry: a universal solvent-free sample preparation*, Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2001, **15**(15): 1364-1373.
27. Armstrong, D.W., et al., *Ionic Liquids as Matrixes for Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry*, Analytical Chemistry, 2001, **73**(15): 3679-3686.
28. Stephens, W.E., *A Pulsed Mass Spectrometer with Time Dispersion*, Bulletin of the American Physical Society, 1946, **21**(2): 22.
29. Cameron, A.E. and D.F. Eggers, *An Ion "Velocitron"*, Review of Scientific Instruments, 1948, **19**(9): 605-607.
30. Wolff, M.M. and W.E. Stephens, *A Pulsed Mass Spectrometer with Time Dispersion*, Review of Scientific Instruments, 1953, **24**(8): 616-617.
31. Mamyrin, B.A., *Time-of-flight mass spectrometry (concepts, achievements, and prospects)*, International Journal of Mass Spectrometry, 2001, **206**(3): 251-266.
32. Guilhaus, M., V. Mlynski, and D. Selby, *Perfect Timing: Time-of-flight Mass Spectrometry*, Rapid Communications in Mass Spectrometry, 1997, **11**(9): 951-962.
33. Wiley, W.C. and I.H. McLaren, *Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution*, Review of Scientific Instruments, 1955, **26**(12): 1150-1157.
34. Wiley, W.C., *Mass spectrometer*, 1954, BENDIX AVIAT CORP, United States.
35. Mamyrin, B.A., et al., *The mass-reflectron, a new nonmagnetic time-of-flight mass spectrometer with high resolution*, Soviet physics JETP, 1973, **37**(1): 45-48.
36. Cotter, R.J., W. Griffith, and C. Jelinek, *Tandem time-of-flight (TOF/TOF) mass spectrometry and the curved-field reflectron*, Journal of Chromatography B, 2007, **855**(1): 2-13.
37. Allen, J., *The Detection of Single Positive Ions, Electrons and Photons by a Secondary Electron Multiplier*, Physical Review, 1939, **55**(10): 966-971.
38. Allen, J.S., *An Improved Electron Multiplier Particle Counter*, Review of Scientific Instruments, 1947, **18**(10): 739-749.
39. Ladislav Wiza, J., *Microchannel plate detectors*, Nuclear Instruments and Methods, 1979, **162**(1-3): 587-601.
40. Wolf, M., *Multi-Channel-Plates**, Physik in unserer Zeit, 1981, **12**(3): 90-95.
41. Belgacem, O., et al., *Dissociation of biomolecules using a ultraviolet matrix-assisted laser desorption/ionisation time-of-flight/curved field reflectron tandem mass spectrometer equipped with a differential-pumped collision cell*, Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2006, **20**(11): 1653-1660.

-
42. Bradbury, N.E. and R.A. Nielsen, *Absolute Values of the Electron Mobility in Hydrogen*, Physical Review, 1936, **49**(5): 388-393.
 43. Yoon, O.K., et al., *Simple Template-Based Method to Produce Bradbury-Nielsen Gates*, Journal of the American Society for Mass Spectrometry, 2007, **18**(11): 1901-1908.
 44. Sleno, L. and D.A. Volmer, *Ion activation methods for tandem mass spectrometry*, Journal of Mass Spectrometry, 2004, **39**(10): 1091-1112.
 45. Mass, V., et al., *Analysis of Fatty Alcohol Ethoxylates Regarding Chain Length and Endgroups by MALDI-TOF MS Using Collision-Induced Dissociation*, Macromolecular Chemistry and Physics, 2012, **213**(7): 747-756.
 46. Jackson, A.T., A. Bunn, and M.S. Chisholm, *Utilising matrix-assisted laser desorption/ionisation techniques for the generation of structural information from different end-group functionalised poly(methyl methacrylate)s*, Polymer, 2008, **49**(24): 5254-5261.
 47. De Winter, J., et al., *Collision-induced dissociation of polymer ions: Charge driven decomposition for sodium-cationized polylactides and isomeric end-group distinction*, International Journal of Mass Spectrometry, 2011, **308**(1): 11-17.
 48. Maciejczek, A., et al., *Analysis of poly(ethylene oxide)-b-poly(propylene oxide) block copolymers by MALDI-TOF mass spectrometry using collision induced dissociation*, Polymer, 2010, **51**(26): 6140-6150.
 49. Crecelius, A.C., et al., *Block length determination of the block copolymer mPEG-b-PS using MALDI-TOF MS/MS*, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2010, **48**(20): 4375-4384.
 50. Jackson, A.T., et al., *Microstructural and conformational studies of polyether copolymers*, International Journal of Mass Spectrometry, 2004, **238**(3): 287-297.
 51. Yol, A.M., et al., *Differentiation of Linear and Cyclic Polymer Architectures by MALDI Tandem Mass Spectrometry (MALDI-MS2)*, Journal of The American Society for Mass Spectrometry, 2013, **24**(1): 74-82.
 52. Weidner, S.M., et al., *Structure and end-group analysis of complex hexanediol-neopentylglycol-adipic acid copolyesters by matrix-assisted laser desorption/ionization collision-induced dissociation tandem mass spectrometry*, Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2009, **23**(17): 2768-2774.
 53. Marcus, R.A. and O.K. Rice, *The Kinetics of the Recombination of Methyl Radicals and Iodine Atoms*, The Journal of Physical Chemistry, 1951, **55**(6): 894-908.
 54. Bordoli, R.S. and R.H. Bateman, *The Effect of Collision Energy, Target Gas and Target Gas Purity on the High-Energy Collision-Induced Product Ion Spectrum of Renin Substrate*, International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 1992, **122**: 243-254.
 55. Uggerud, E. and P.J. Derrick, *Theory of collisional activation of macromolecules. Impulsive collisions of organic ions*, The Journal of Physical Chemistry, 1991, **95**(3): 1430-1436.
 56. Moore, W.J. and W. Paterno, *Grundlagen der Physikalischen Chemie*, 1990, de Gruyter, Berlin.
 57. Gay-Lussac, J.L. and T.J. Pelouze, *Ueber die Milchsäure*, Polytechnisches Journal, 1833, **50**(XXIX): 113-122.
 58. Starr, J.N. and G. Westhoff, *Lactic Acid*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2000, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
 59. Kharas, G.B., F. Sanchez-Riera, and D.K. Severson, *Polymers of Lactic Acid*, in *Plastics from microbes: microbial synthesis of polymers and polymer precursors*,

-
- D.P. Mobley, Editor. 1994, Hanser Publishers, Munich, Vienna, New York. 93-137.
60. De Winter, J., et al., *Mechanistic study of the collision-induced dissociation of sodium-cationized polylactide oligomers: A joint experimental and theoretical investigation*, Journal of The American Society for Mass Spectrometry, 2010, **21**(7): 1159-1168.
 61. Kopinke, F.D., et al., *Thermal decomposition of biodegradable polyesters—II. Poly(lactic acid)*, Polymer Degradation and Stability, 1996, **53**(3): 329-342.
 62. Maul, J., et al., *Polystyrene and Styrene Copolymers*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2000, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
 63. Jackson, A., et al., *Matrix-assisted laser desorption/ionization-collision induced dissociation of poly(styrene)*, Journal of The American Society for Mass Spectrometry, 1998, **9**(4): 269-274.
 64. Gies, A.P., et al., *MALDI-TOF/TOF CID Study of Polystyrene Fragmentation Reactions*, Macromolecules, 2007, **40**(21): 7493-7504.
 65. Czech, Z., et al., *Thermal degradation of copolymers based on selected alkyl methacrylates*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2012, **109**(2): 573-576.
 66. Chiantore, O., M.P. Luda di Cortemiglia, and M. Guaita, *Changes of degree of polymerisation in the thermal degradation of poly(methyl methacrylate)*, Polymer Degradation and Stability, 1989, **24**(2): 113-126.
 67. Jackson, A., et al., *Utilizing matrix-assisted laser desorption/ionization-collision induced dissociation for the generation of structural information from poly(alkyl methacrylate)s*, Journal of The American Society for Mass Spectrometry, 1997, **8**(12): 1206-1213.
 68. Grant, D.H. and N. Grassie, *The thermal decomposition of polymethacrylic acid*, Polymer, 1960, **1**(0): 125-134.
 69. Özlem, S. and J. Hacıoğlu, *Thermal degradation of poly(n-butyl methacrylate), poly(n-butyl acrylate) and poly(t-butyl acrylate)*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2013, **104**(0): 161-169.
 70. Grassie, N., *Recent Work on the Thermal Degradation of Acrylate and Methacrylate Homopolymers and Copolymers*, Pure and Applied Chemistry, 1972, **30**(1-2): 119-134.
 71. Grub, J. and E. Löser, *Butadiene*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2000, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
 72. Threadingham, D., et al., *Rubber, 3. Synthetic Rubbers, Introduction and Overview*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2000, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
 73. Yoshioka, A., et al., *Structure and physical properties of high-vinyl polybutadiene rubbers and their blends*, Pure and Applied Chemistry, 1986, **58**(12): 1697-1706.
 74. Choi, S.-S., *Characteristics of pyrolysis patterns of polybutadienes with different microstructures*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2001, **57**(2): 249-259.
 75. Lattimer, R.P., *Pyrolysis field ionization mass spectrometry of hydrocarbon polymers*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1997, **39**(2): 115-127.
 76. Greve, H.-H., *Rubber, 2. Natural*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2000, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
 77. Laramée, J.A., D. Cameron, and R.G. Cooks, *Collision-induced dissociation mass spectrometry: target gas effects upon scattering and charge exchange*, Journal of the American Chemical Society, 1981, **103**(1): 12-17.

78. Haynes, W.M., ed. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 94 ed. 2013, CRC Press: Boca Raton, Florida, USA.
79. Hoteling, A.J., et al., *Optimization of matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight collision-induced dissociation using poly(ethylene glycol)*, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2003, **17**(14): 1671-1676.
80. Scrivens, J.H., et al., *The effect of the variation of cation in the matrix-assisted laser desorption/ionisation-collision induced dissociation (MALDI-CID) spectra of oligomeric systems*, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 1997, **165-166**(0): 363-375.
81. Pearson, R.G., *Hard and Soft Acids and Bases*, *Journal of the American Chemical Society*, 1963, **85**(22): 3533-3539.
82. Hollemann, A.F., E. Wiberg, and N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. 102 ed. 2008, Berlin de Gruyter.
83. Zhang, J., et al., *Reduction of Cu(II) in Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry*, *Journal of the American Society of Mass Spectrometry*, 2003, **14**: 42-50.
84. Macha, S.F., et al., *Silver cluster interferences in matrix-assisted laser desorption/ionization (MALDI) mass spectrometry of nonpolar polymers*, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2001, **12**(6): 732-743.
85. Osaka, I., et al., *Characterization of linear and cyclic polylactic acids and their solvolysis products by electrospray ionization mass spectrometry*, *Journal of Mass Spectrometry*, 2006, **41**(10): 1369-1377.
86. Adler, B., K. Doerffel, and D. Kirsch, *Chemometrische Methoden*, in *Analytikum*, K. Doerffel, R. Geyer, and H. Müller, Editors. 1994, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, Stuttgart. 643.
87. Li, T., *Charakterisierung von Biopolymeren*, 2013, TU Darmstadt, Darmstadt.
88. Vanden Eynde, X., P. Bertrand, and R. Jérôme, *Molecular Weight Effects on Polystyrene Fingerprint Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (ToF-SIMS) Spectra*, *Macromolecules*, 1997, **30**(21): 6407-6416.
89. Chilkoti, A., D.G. Castner, and B.D. Ratner, *Static Secondary Ion Mass Spectrometry and X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Deuterium- and Methyl-Substituted Polystyrene*, *Applied Spectroscopy*, 1991, **45**(2): 209-217.
90. A. Seetula, J. and I. R. Slagle, *Kinetics and thermochemistry of the $R+HBr \leftrightarrow RH+Br$ ($R=n-C_3H_7$, $isoC_3H_7$, $n-C_4H_9$, $isoC_4H_9$, $sec-C_4H_9$ or $tert-C_4H_9$) equilibrium*, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1997, **93**(9): 1709-1719.
91. Nicholas, A.M.d.P. and D.R. Arnold, *Thermochemical parameters for organic radicals and radical ions. Part 3. The relationship between bond dissociation enthalpy and radical stability in alkyl systems*, *Canadian Journal of Chemistry*, 1984, **62**(9): 1850-1859.
92. Seetula, J.A. and I.R. Slagle, *Kinetics and thermochemistry of the $R+HBr \leftrightarrow RH+Br$ ($R=n-C_3H_7$, $isoC_3H_7$, $n-C_4H_9$, $isoC_4H_9$, $sec-C_4H_9$ or $tert-C_4H_9$) equilibrium*, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1997, **93**(9): 1709-1719.
93. McLafferty, F.W. and F. Turecek, *Interpretation von Massenspektren*. 1995, Heidelberg, Berlin, Oxford Spektrum Akademischer Verlag GmbH, 380.
94. Binder, J.L., *Cyclic structures in diolefin polymers*, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*, 1966, **4**(1): 19-25.
95. Cataldo, F., *Thermal depolymerization and pyrolysis of cis-1,4-polyisoprene: preparation of liquid polyisoprene and terpene resin*, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1998, **44**(2): 121-130.
96. *Polylactid Acid (PLA) for new biobased packaging*, in *CORNET Final Report*. 2010, Deutsches Kunststoff-Institut, Darmstadt.

-
97. Kim, K., et al., *Characterization of Polylactides with Different Stereoregularity Using Electrospray Ionization Ion Mobility Mass Spectrometry*, Journal of The American Society for Mass Spectrometry, 2014, **25**(10): 1771-1779.
 98. Jacobsen, S., et al., *Poly lactide (PLA)—a new way of production*, Polymer Engineering & Science, 1999, **39**(7): 1311-1319.
 99. Mahabadi, H.K., *Method for gel permeation chromatography calibration and the evaluation of Mark–Houwink constants*, Journal of Applied Polymer Science, 1985, **30**(4): 1535-1544.
 100. Garlotta, D., *A Literature Review of Poly(Lactic Acid)*, Journal of Polymers and the Environment, 2001, **9**(2): 63-84.

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Kesten, den XX.XX.2015

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich bisher noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

Kesten, den XX.XX.2015

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Julia Beer
Geburtsdatum und -ort: 23. Juli 1986 in Wittlich

Akademische Ausbildung

Seit November 2011	Promotionsstudium Technische Universität Darmstadt und Fraunhofer-Institut für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit LBF, Bereich Kunststoffe, Gruppe Polymeranalytik Thema: „Mikrostrukturaufklärung von synthetischen Polymeren durch MALDI-TOF-MS mit integrierter Hochenergie-Fragmentierungs-Zelle (HE-CID)“
Januar 2011 bis Oktober 2011	Diplomarbeit Johannes-Gutenberg-Universität Mainz Thema: „Bestimmung von Nichtmetallen in Reinst-Edelmetallen mittels simultaner ICP-OES in Verbindung mit der elektrothermischen Verdampfung“ (Note: 1,3)
Oktober 2006 bis Oktober 2011	Diplomstudiengang Chemie Johannes Gutenberg-Universität Mainz Vertiefung: Analytische Chemie (Abschlussnote: 1,2)

Schulische Ausbildung

August 1997 bis März 2006	Peter-Wust-Gymnasium, Wittlich Abschluss: Abitur (Note: 2,1)
August 1993 bis Juli 1997	Grundschule Lieser

Kesten, den XX.XX.2015

Julia Beer